



# Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl à haute température (1100°C). Effet des dépôts sol-gel contenant un élément réactif (Lanthane, Cérium ou Yttrium). Influence du recuit sous argon sur les traitements appliqués à la surface de l'alliage

Cong Tung Nguyen

## ► To cite this version:

Cong Tung Nguyen. Etude des mécanismes d'oxydation des alliages FeCrAl à haute température (1100°C). Effet des dépôts sol-gel contenant un élément réactif (Lanthane, Cérium ou Yttrium). Influence du recuit sous argon sur les traitements appliqués à la surface de l'alliage. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : . tel-00725451

**HAL Id: tel-00725451**

**<https://theses.hal.science/tel-00725451>**

Submitted on 27 Aug 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : D.U. 1941

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**

U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

**N°545**

# **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

(Spécialité : Chimie-Physique)

Par

**Cong Tung NGUYEN**

Diplômé du Master Recherche

**ETUDE DES MECANISMES D'OXYDATION DES ALLIAGES FeCrAl A  
HAUTES TEMPERATURES (1100°C). EFFET DES DEPOTS SOL GEL  
CONTENANT UN ELEMENT REACTIF (LANTHANE, CERIUM OU  
YTTRIUM). INFLUENCE DU RECUIIT SOUS ARGON SUR LES  
TRAITEMENTS APPLIQUES A LA SURFACE DE L'ALLIAGE.**

Soutenue publiquement le 1<sup>er</sup> juillet 2009 , devant la commission d'examen :

Prof. Sébastien CHEVALIER Université de Bourgogne  
Prof. Alain GALERIE, INP Grenoble  
Prof. Gilles BONNET, Université de La Rochelle  
Dr. Christophe ISSARTEL Université d'Auvergne  
Dr. Régis CUEFF, Université d'Auvergne  
Prof. Henri BUSCAIL, Université d'Auvergne

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de Thèse

# Avant Propos

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire L.V.E.E.M. Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux au Puy en Velay. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Henri BUSCAIL, directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de cette unité de recherche en octobre 2006. Il m'a guidé avec patience et il me fait l'honneur de juger ce travail. Qu'il trouve ici mes plus vifs remerciements pour l'attention portée à la conception de ce travail.

Je remercie Monsieur Gilles BONNET, Professeur à l'université de la Rochelle, qui m'a fait l'honneur d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur Alain GALERIE, Professeur à l'INP de Grenoble, qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté d'être rapporteur de ce mémoire.

Je remercie également Monsieur, Sébastien CHEVALIER, Professeur à l'Université de Bourgogne, d'avoir accepté d'être président du jury.

Mes remerciements les plus vifs vont aussi à Monsieur Régis CUEFF, et Christophe ISSARTEL Maître de Conférences à l'IUT.

Ils m'ont fait partager leurs connaissances et ont accepté de siéger parmi les membres du jury en tant qu'examineur.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Sébastien PERRIER, Ingénieur d'Etudes pour ses qualités humaines, son efficacité et l'aide qu'elle m'a apporté pour la résolution de nombreux problèmes techniques.

Merci à Madame Claudie JOSSE de L'Institut Carnot de Bourgogne à Dijon pour sa disponibilité et son aide lors des analyses par microscopie électronique.

Il me reste à remercier ma fiancée, Anh N. NGUYEN, pour sa compréhension, la patience et la confiance qu'elle me témoigne depuis notre rencontre.

# TABLE DES MATIERES

<b><u>CHAPITRE I - INTRODUCTION</u></b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE II – SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>4</b>
<b>A. Oxydation des métaux</b>	<b>4</b>
A.1. Oxydation des métaux purs	4
A.2. Oxydation des alliages	5
<b>B. Oxydation des alliages FeCrAl</b>	<b>6</b>
B.1. Effet de la teneur en Chrome	6
B.2. Caractéristiques de la couche d'alumine	7
B.3. Mécanisme de croissance des couches d'alumine	9
<b>C. Ecaillage des couches d'alumine</b>	<b>10</b>
C.1. Contraintes de croissance et contraintes thermiques dans la couche d'alumine	10
C.2. Décollement de la couche en oxydation cyclique	12
C.3. Formation de cavités interfaciales	13
C.4. Convolution de la couche d'alumine	15
C.5. Effet du soufre	17
<b>D. Influences des éléments réactifs</b>	<b>18</b>
D.1. Généralité	18
D.2. Modes d'introduction des éléments réactifs	18
D.3. Effets généralement rencontrés des éléments réactifs pour les alliages alumino-formeurs	20
D.3.1. <i>Théorie de la Ségrégation Dynamique</i>	20
D.3.2. <i>Diminution de la vitesse d'oxydation</i>	22
D.3.3. <i>Modification la microstructure de la couche d'alumine</i>	22
D.3.4. <i>Action des éléments réactifs contre le rôle néfaste du soufre</i>	23
D.3.5. <i>Influence des éléments réactifs sur la transformation des phases métastables</i>	23
D.3.6. <i>Amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde</i>	24
<b>E. Effets des éléments réactifs (Yttrium, Cérium, Lanthane)</b>	<b>24</b>
E.1. Effets de l'yttrium	24
E.1.1. <i>Effets de l'addition d'yttrium dans la masse des alliages alumino-formeur</i>	25
E.1.2. <i>Effets de l'application d'yttrium sur la surface des alliages alumino-formeur</i>	25
E.2. Effets du lanthane	26
E.2.1. <i>Effets de l'addition du lanthane dans la masse des alliages alumino-formeur</i>	26
E.2.2. <i>Effets de l'application du lanthane sur la surface des alliages alumino-formeurs</i>	27
E.3. Effets du cérium	28
E.3.1. <i>Effets de l'addition du cérium dans la masse des alliages alumino-formeur</i>	28
E.3.1. <i>Effets de l'application du cérium sur la surface des alliages alumino-formeurs</i>	28



<b>CHAPITRE III – MATERIAUX et TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>30</b>
<b>A. Préparation des échantillons</b>	<b>30</b>
A.1. Matériaux utilisés	30
A.2. Dépôts sol gel	30
A.3. Traitement de recuit sous argon	31
<b>B. Techniques d'analyse</b>	<b>32</b>
B.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	32
B.2. Cyclage thermique	34
B.3. Diffraction des rayons X (DRX)	34
B.3.1. Configuration classique	34
B.3.2. Texture	35
B.3.3. Configuration d'analyse DRX <i>in situ</i> à haute température	35
B.3.4. Epaisseur de la couche d'alumine analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ( $\theta/2\theta$ )	36
<b>C. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X (EDS)</b>	<b>38</b>
C.1. Préparation des échantillons	38
C.2. Principe	38
 <b>CHAPITRE IV – INFLUENCE DU LANTHANE SUR L'OXYDATION A 1100°C DE L'ALLIAGE FeCrAl MODELE</b>	 <b>40</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>40</b>
<b>B. Oxydation isotherme, analyse cinétique</b>	<b>40</b>
<b>C. Oxydation cyclique</b>	<b>42</b>
<b>D. Analyse par diffraction des rayons X</b>	<b>43</b>
D.1. DRX <i>in situ</i> sur l'alliage FeCrAl modèle	43
D.2. DRX <i>in situ</i> et DRX sous incidences rasantes sur l'alliage sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel de lanthane avec et sans recuit	45
D.2.1. DRX <i>in situ</i> sur le FeCrAl recouvert de dépôt sol gel de lanthane avec et sans recuit sous argon	45
D.2.2. DRX sous faible angle d'incidence sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôt sol gel de lanthane avec et sans recuit sous argon	47
D.2.3. Analyses DRX effectuées sur l'alliage FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel de lanthane après oxydation cyclique à 1100°C	49
D.3. DRX <i>in situ</i> et DRX sous incidences rasantes sur l'alliage FeCrAl-La	50
D.3.1. DRX <i>in situ</i> sur l'échantillon FeCrAl-La	50
D.3.2. DRX sous incidence rasante effectuée sur l'échantillon FeCrAl-La	50
<b>E. Morphologie de la surface des couches d'oxyde</b>	<b>51</b>
E.1. Morphologie de l'échantillon FeCrAl modèle	51
E.2. Morphologies de l'échantillon recouvert d'un dépôt sol gel de Lanthane	53
E.2.1. Morphologie de l'échantillon sgLa.ssre, oxydés à 1100°C	53
E.2.2. Morphologie de l'échantillon sgLa.re600, oxydés à 1100°C	54
E.2.3. Morphologie de l'échantillon sgLa.re800, oxydés à 1100°C	55
E.2.4. Morphologie de l'échantillon sgLa.re1000, oxydés à 1100°C	56

E.3. Morphologie de l'échantillon FeCrAl-La	57
<b>F. Coupe transversale des couches d'oxyde</b>	<b>59</b>
F.1. Coupe transversale de l'échantillon FeCrAl modèle	59
F.2. Coupes transversales des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de Lanthane	60
F.2.1. Coupe transversale de l'échantillon sgLa.ssre, oxydé à 1100°C	60
F.2.2. Coupe transversale de l'échantillon sgLa.re600, oxydé à 1100°C	61
F.2.3. Coupe transversale de l'échantillon sgLa.re800, oxydé à 1100°C	63
F.2.4. Coupe transversale de l'échantillon sgLa.re1000, oxydé à 1100°C	64
F.3. Coupes transversales des échantillons FeCrAl-La oxydés 2 et 4 mois	64
<b>G. Morphologie des Fractographies des couches d'oxyde</b>	<b>68</b>
G.1. Morphologie des fractographies de l'oxyde formé sur l'échantillon FeCrAl modèle	68
G.2. Morphologie des fractographies des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de Lanthane	69
G.3. Morphologie des fractographies de l'échantillon contenant le lanthane dans la masse	70
<b>H. Résumé des résultats</b>	<b>71</b>
 <b>CHAPITRE V – INFLUENCE DU DEPOT SOL GEL DE CERIUM SUR L'OXYDATION A 1100°C DE L'ALLIAGE FeCrAl MODELE</b>	 <b>74</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>74</b>
<b>B. Oxydation isotherme, analyse cinétique</b>	<b>74</b>
<b>C. Oxydation cyclique</b>	<b>76</b>
<b>D. Analyse par diffraction des rayons X</b>	<b>77</b>
D.1. DRX in situ réalisée sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôt sol gel de cérium avec ou sans recuit	77
D.2. DRX sous faible angle d'incidence réalisée sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel de cérium avec ou sans recuit	79
D.3. Analyses DRX effectuées sur les alliages FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel de cérium après oxydation cyclique à 1100°C	80
<b>E. Morphologie de la surface des échantillons recouvertes de dépôt sol gel de cérium</b>	<b>81</b>
E.1. Morphologie de l'échantillon sgCe.ssre, oxydé à 1100°C	82
E.2. Morphologie de l'échantillon sgCe.re600, oxydé à 1100°C	82
E.3. Morphologie de l'échantillon sgCe.re800, oxydé à 1100°C	83
E.4. Morphologie de l'échantillon sgCe.re1000, oxydé à 1100°C	84
<b>F. Coupe transversale des échantillons recouvertes de dépôt sol gel de cérium</b>	<b>84</b>
F.1. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.ssre, oxydé à 1100°C	85
F.2. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.re600, oxydé à 1100°C	86
F.3. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.re800, oxydé à 1100°C	87
F.4. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.re1000, oxydé à 1100°C	88
<b>G. Morphologie des fractographies des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de cérium</b>	<b>89</b>
<b>H. Résumé des résultats</b>	<b>90</b>

<b>CHAPITRE IV – INFLUENCE DE L’YTTRIUM SUR L’OXYDATION A 1100°C DE L’ALLIAGE FeCrAl MODELE</b>	<b>91</b>
<b>A. Introduction</b>	<b>91</b>
<b>B. Oxydation isotherme, analyse cinétique</b>	<b>91</b>
<b>C. Oxydation cyclique</b>	<b>94</b>
<b>D. Analyse par diffraction des rayons X</b>	<b>96</b>
D.1. DRX <i>in situ</i> et DRX sous incidences rasantes sur l’alliage sur le FeCrAl recouvert d’un dépôt sol-gel d’yttrium avec et sans recuit	96
D.1.1. DRX <i>in situ</i> sur le FeCrAl recouvert de dépôt sol-gel d’yttrium avec et sans recuit sous argon	96
D.1.2. DRX sous faible angle d’incidence sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôt sol gel d’yttrium avec et sans recuit sous argon	99
D.1.3. Analyses DRX effectuées sur les alliages FeCrAl recouvert d’un dépôt sol gel d’yttrium après oxydation cyclique à 1100°C	101
D.2. DRX <i>in situ</i> et DRX sous incidences rasantes sur l’alliage FeCrAl-Y	102
D.2.1. DRX <i>in situ</i> sur l’échantillon FeCrAl-Y	102
D.2.2. DRX sous incidence rasante effectuée sur l’échantillon FeCrAl-Y	103
<b>E. Morphologie de la surface des couches d’oxyde</b>	<b>104</b>
E.1. Morphologies de l’échantillon recouvert d’un dépôt sol gel d’yttrium	104
E.1.1. Morphologie de l’échantillon sgY.ssre, oxydés à 1100°C	105
E.1.2. Morphologie de l’échantillon sgY.re600, oxydés à 1100°C	106
E.1.3. Morphologie de l’échantillon sgY.re800, oxydés à 1100°C	107
E.1.4. Morphologie de l’échantillon sgY.re1000, oxydés à 1100°C	108
E.2. Morphologie de l’échantillon FeCrAl-Y	109
<b>F. Coupe transversale des couches d’oxyde</b>	<b>110</b>
F.1. Coupes transversales des échantillons recouverts d’un dépôt sol gel de Lanthane	110
F.1.1. Coupe transversale de l’échantillon sgLa.ssre, oxydés à 1100°C	111
F.1.2. Coupe transversale de l’échantillon sgLa.re600, oxydés à 1100°C	112
F.1.3. Coupe transversale de l’échantillon sgLa.re800, oxydés à 1100°C	113
F.1.4. Coupe transversale de l’échantillon sgLa.re1000, oxydés à 1100°C	114
F.2. Coupes transversales des échantillons FeCrAl-La oxydés 2 et 4 mois	115
<b>G. Morphologie des Fractographies des couches d’oxyde</b>	<b>117</b>
G.1. Morphologie des fractographies des échantillons recouverts d’un dépôt sol gel de l’yttrium	117
G.2. Morphologie des fractographies de l’échantillon contenant l’yttrium dans la masse	118
<b>H. Résumé des résultats</b>	<b>120</b>
 <b>DISCUSSION</b>	 <b>122</b>
<b>CONCLUSION</b>	<b>153</b>
<b>PERSPECTIVES</b>	<b>157</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>158</b>

# **Introduction**

# INTRODUCTION

La détérioration des matériaux métalliques est liée aux conditions de leur utilisation. Ainsi, qu'ils soient placés à température ambiante dans des atmosphères humides, salines ou acides, qu'ils soient utilisés dans des atmosphères "sèches" mais à des températures élevées ( $T > 500$  °C) ou bien encore qu'ils soient employés dans des atmosphères associant plusieurs formes d'agents corrosifs (oxygène, soufre, chlore...), ils se dégradent, se détériorent, plus ou moins rapidement, plus ou moins largement, mais surtout de manière différente.

La compréhension des mécanismes responsables de ces différentes formes de dégradation est fondamentale pour protéger les matériaux métalliques et tenter d'allonger leur durée de vie. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques régissent les phénomènes de corrosion sèche. Cela explique pourquoi, nous pouvons tenter de ralentir le processus et augmenter ainsi la durée de vie des matériaux lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements corrosifs.

Le principe de la protection des matériaux métalliques vis-à-vis de l'oxydation à haute température repose sur la formation d'une couche d'oxyde à sa surface qui constitue une barrière protectrice contre l'atmosphère agressive environnante.

De nombreux critères sont requis pour que cette couche d'oxyde soit la plus protectrice possible : elle doit être dense, couvrante, adhérente, "consommer" le moins de métal possible, être stable et être capable de résister aux contraintes thermiques apparaissant au refroidissement. Ces contraintes fragilisent la couche d'oxyde et peuvent conduire à sa fissuration, voir à son décollement, et ainsi limiter ou supprimer son caractère protecteur.

De nombreuses études ont montré, depuis plusieurs dizaines d'années, que l'addition d'éléments dits "réactifs" tel que les terres rares permettaient d'améliorer les qualités protectrices de ces couches d'oxyde et notamment leur adhérence au métal [Stroosnijder 94 ; Strawbridge 04 ; Nicholls 97 ; Graham 95 ; Stott 95 ; Chevalier 07]. Notre travail s'inscrit dans ce cadre de recherches. Il a pour objectif essentiel d'étudier l'effet d'éléments réactifs sur l'oxydation à

haute température (à 1373 K) d'alliages alumino-formeurs de type FeCrAl. Ces alliages à base de fer, contenant environ 20% de chrome et de l'ordre de 5 à 6% d'aluminium forment à haute température une couche d'alumine assurant, en condition d'oxydation isotherme, une protection efficace contre la corrosion. Par contre, cette protection montre ses limites lorsqu'une succession de chauffages et de refroidissements interviennent en condition cyclique. La littérature fait souvent état de l'effet bénéfique de l'addition d'éléments réactifs, introduits dans le métal par implantation ionique ou en tant qu'élément d'alliage. Ce travail présente les résultats obtenus lors de l'oxydation de deux alliages modèles contenant du lanthane ou de l'yttrium dans la masse.

L'originalité de notre travail réside dans l'utilisation de la technique du recuit sous argon des revêtements sol gel dans le but d'introduire l'élément réactif à la surface du métal sous la forme d'un oxyde. Dans le cadre de cette étude, un alliage FeCrAl modèle, ne contenant pas d'éléments mineurs d'addition a été utilisé. Trois oxydes d'éléments réactifs,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ont été déposés sur l'alliage modèle. Une comparaison a été faite entre les effets apportés par ces revêtements sol gel appliqués de façon classiques et les mêmes dépôts ayant subi un traitement de recuit sous argon dans la gamme de température 600-1000°C. Le recuit sous argon a pour objectif de stabiliser le dépôt à la surface de l'alliage dans le cas où celui-ci serait peu adhérent ou pas suffisamment protecteur. Le suivi des cinétiques d'oxydation et les observations micrographiques ont été corrélés à l'étude *in situ* par diffraction des rayons X de l'évolution de la composition des couches d'oxyde formées à haute température. Ceci nous a permis d'évaluer l'intérêt présenté par de tels dépôts et de progresser dans la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation à haute température des alliages FeCrAl.

**Ce travail comporte plusieurs chapitres :**

**Le chapitre II** présentera une revue bibliographique sur les différents modèles proposés en corrosion à haute température sur les aciers de type FeCrAl. Une étude bibliographique a aussi été réalisée dans le domaine des effets rencontrés en présence des éléments réactifs : lanthane, yttrium et cérium.

**Le chapitre III** présente les différentes **techniques analytiques** utilisées.

**Le Chapitre IV** présente les **résultats** obtenus sur l'alliage **FeCrAl** recouvert de **lanthane** :

- (Cinétique – cycles thermiques)
- (DRX *in situ* et sous incidence rasante)
- (MEB-EDS)
- résumé des résultats

**Le Chapitre V** expose les **résultats** obtenus sur l'alliage **FeCrAl** recouvert de **cérium**:

- (Cinétique – cycles thermiques)
- (DRX *in situ* et sous incidence rasante)
- (MEB-EDS)
- résumé des résultats

**Le Chapitre VI** rend compte des **résultats** obtenus sur l'alliage **FeCrAl** recouvert d' **yttrium**:

- (Cinétique – cycles thermiques)
- (DRX *in situ* et sous incidence rasante)
- (MEB-EDS)
- résumé des résultats

**Le chapitre VII** permettra de discuter les résultats expérimentaux obtenus sur l'alliage **FeCrAl** de haute pureté, oxydé sous air à 1100 °C. Nous interpréterons les mécanismes mis en jeux en présence de dépôts sol gel contenant les éléments **lanthane, yttrium ou cérium** (**recuits ou non sous argon**). L'étude portera sur la cinétique de croissance et sur la microstructure de la couche d'alumine en oxydation isotherme, ainsi que sur son adhérence en oxydation cyclique.

# **Synthèse bibliographique**

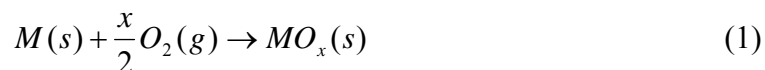


# SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## A. Oxydation des métaux

### A.1. Oxydation des métaux purs

L'oxydation des métaux à haute température, ou corrosion sèche, résulte de l'attaque des métaux par un gaz ou un mélange gazeux. Lors de la réaction avec l'oxygène, les éléments qui composent l'alliage peuvent former un oxyde selon la réaction :



La force motrice globale de la réaction entre le métal et l'oxygène est la variation d'énergie libre de Gibbs liée à la formation de l'oxyde. La considération thermodynamique permet la prévision de l'état d'équilibre final pour le processus d'oxydation. Cependant, il ne fournit aucune information sur le temps nécessaire pour atteindre cet état final. En conséquence, une compréhension complète sur le processus d'oxydation exige des analyses thermodynamiques et cinétiques. Les études des vitesses de réaction fournissent des informations sur le mécanisme de réaction.

Les mécanismes fondamentaux de la corrosion à haute température sont maintenant bien connus. L'oxydation d'un métal pourrait apparaître comme l'une des réactions les plus simples que l'on puisse rencontrer (*figure II-1*). Nous citerons ici quelques exemples des différentes étapes de l'oxydation d'un métal :

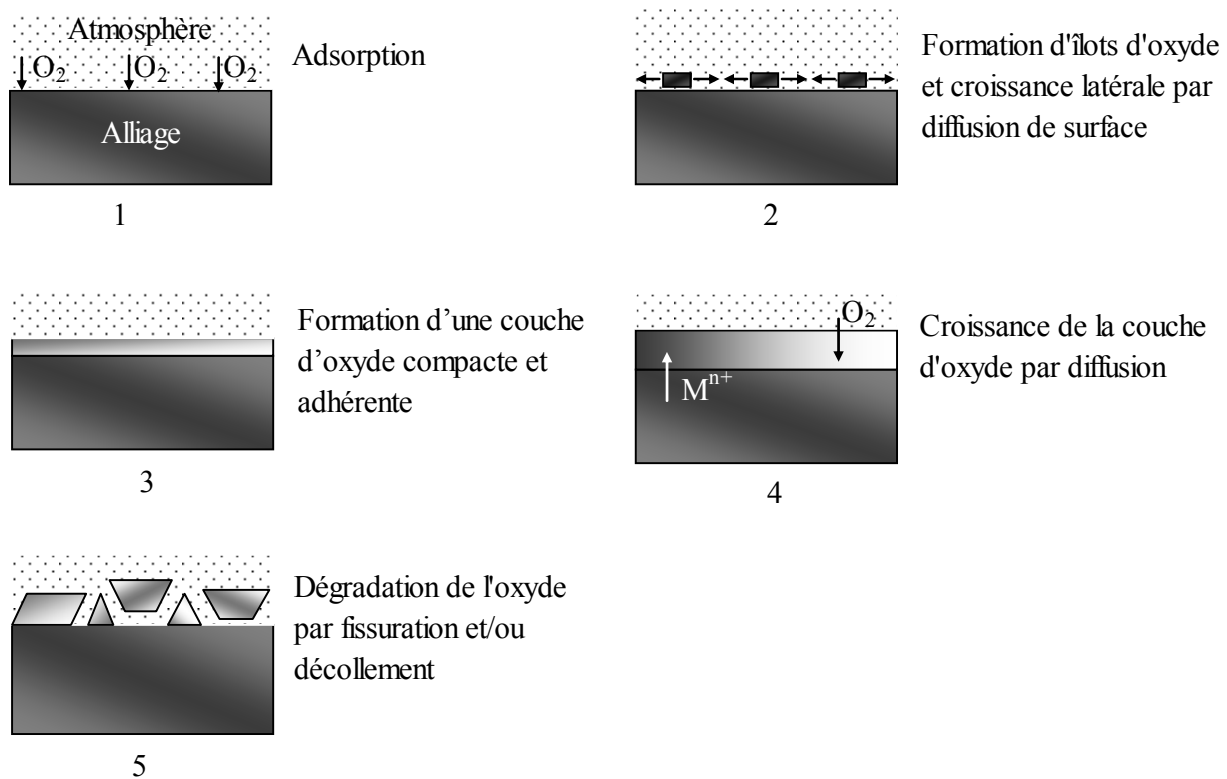
Adsorption : l'étape initiale du processus d'oxydation implique l'adsorption du gaz à sa surface.

Germination et croissance : la dissolution du gaz adsorbé intervient et l'oxyde se forme sur la surface du métal sous la forme de germes. Les îlots de nucléation croissent ensuite par diffusion superficielle.

Croissance latérale des germes jusqu'à la formation d'un film continu : l'oxyde en cours de croissance finit par former un film continu entre le métal et l'environnement gazeux, qui constitue alors une barrière de diffusion.

Croissance du film d'oxyde : la croissance de la couche d'oxyde s'effectue par diffusion des anions vers l'interface oxyde/métal et par diffusion des cations vers l'interface oxyde/gaz.

Dégradation de l'oxyde par fissuration et/ou décollement : des effets secondaires tels que la création de porosités à l'interface oxyde/métal conduisent à la formation d'une zone de fissuration qui peut conduire à des décollements de la couche.



**Figure II-1** : Différentes étapes de l'oxydation d'un métal à haute température.

## A.2. Oxydation des alliages

L'oxydation des alliages est beaucoup plus complexe que celle des métaux. Cependant, plusieurs facteurs qui gouvernent l'oxydation des métaux purs peuvent également être appliqués aux alliages. L'oxydation des alliages est affectée par les facteurs ci-dessous [Birks 83] :

- Les métaux dans l'alliage ont différentes affinités pour l'oxygène.
- Des oxydes mixtes peuvent être formés.
- Des solutions solides peuvent exister entre les oxydes.
- Les cations peuvent avoir différentes mobilités dans les oxydes.

- Les métaux auront différentes diffusivités dans l'alliage.
- La dissolution de l'oxygène dans l'alliage peut provoquer la précipitation des oxydes d'un ou plusieurs éléments d'alliage (oxydation interne).

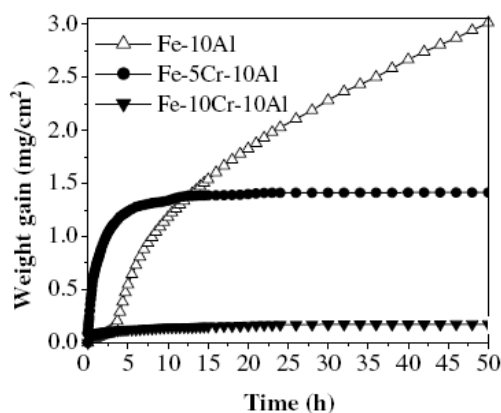
Ces phénomènes montrent que les divers alliages peuvent avoir différents mécanismes d'oxydation. De plus, si on considère que les couches d'oxyde peuvent se fissurer, contenir des cavités, se décoller, former des convolutions, donner des couches multiples d'épaisseur irrégulière, la situation deviennent bien plus complexe.

## **B. L'oxydation des alliages FeCrAl**

### **B.1. Effet de la teneur en Chrome**

Au stade initial de l'oxydation, le substrat est exposé à l'environnement, les oxydes de fer, la chromine et l'alumine, se forment sur la surface de l'alliage FeCrAl. Après la germination de ces oxydes, la formation des oxydes riches en fer est rapidement contrariée par la diffusion du chrome vers la surface externe qui favorise le développement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cela provoque la diminution du potentiel de l'oxygène à l'interface métal/oxyde et favorise l'oxydation sélective de l'aluminium. La formation d'une couche continue d'alumine se forme sous les oxydes formés initialement [Golightly 80].

Le mécanisme proposé précédemment montre également le rôle du chrome dans l'oxydation des alliages FeCrAl. Pour mieux préciser le rôle du chrome dans le système FeCrAl, certains auteurs ont réalisé l'oxydation de ces alliages avec différentes teneurs en chrome et aluminium [Zhang 06, Miner 81]. Ces expériences montrent que lorsque la teneur de chrome n'est pas suffisante, l'oxydation de l'alliage provoque la formation de nodules d'oxyde de fer. Par conséquent, la cinétique d'oxydation de ces alliages n'obéit pas à une loi parabolique [Maskaoui 84] et les comportements au cours d'oxydation isotherme sont moins bons, *figure II-2*.



**Figure II-2 :** Cinétique d'oxydation des alliages Fe-10Al, Fe-5Cr-10Al et Fe-10Cr-10Al pendant 50h à 1000°C [Zhang 06].

Selon Prescott et Graham [Prescott 92], dans les alliages de FeCrAl, le chrome permet de diminuer le seuil de concentration en aluminium nécessaire à l'établissement de la couche continue d'alumine. Par ailleurs, Miner et al [Miner 81] proposent que l'augmentation de teneur en chrome pourrait diminuer le développement de convolutions sur la couche d'alumine.

## B.2. Caractéristiques de la couche d'alumine

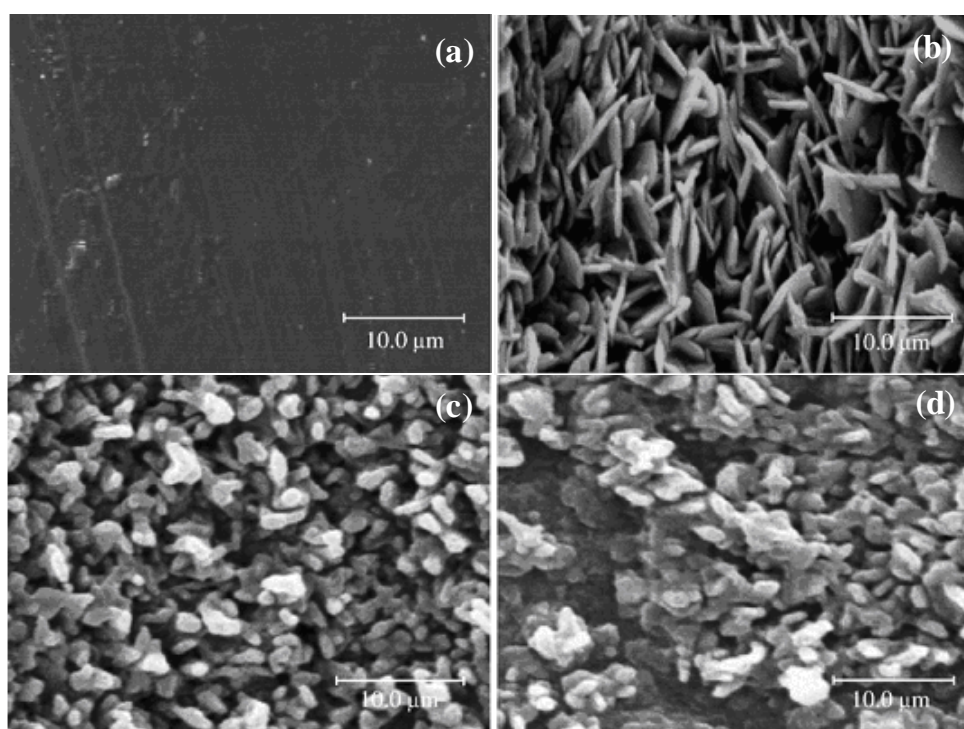
Il est bien connu que l'addition d'aluminium dans des alliages à base de fer peut apporter une résistance à l'oxydation s'appuyant sur la formation d'une couche d'alumine compacte, uniforme et continue [Stott 87]. L'alumine forme une couche protectrice de choix pour plusieurs applications à hautes températures puisqu'elle est bien connue pour avoir :

- Une volatilité limitée [Golightly 80].
- Une cinétique de croissance lente [Biegun 92].
- Une faible concentration de défauts cristallins [Biegun 92].
- Une inertie chimique dans les atmosphères corrosives à hautes températures [Pint 95].

La couche d'oxyde développée à basses températures, ( $T < 900^{\circ}\text{C}$ ), est composée d'alumines de transition ( $\theta$ -,  $\gamma$ - et  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), tandis qu'aux températures plus élevées, telle que  $1100^{\circ}\text{C}$ , la phase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  est la seule présente [Grabke 99, Garriga 99, Tolpygo 00]. Les alumines de transition ont des vitesses de croissance plus rapides que celle de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , elles sont caractérisées par une morphologie en forme d'aiguilles ou de plaquettes indiquant une croissance préférentielle par

diffusion cationique de l'aluminium [Kadiri 05]. Pour des temps d'oxydation plus longs, les alumines se transforment en forme stable  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les alumines de transition croissent principalement par diffusion cationique externe [Rybicki 89, Jedlinski 92] alors que l'alumine  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  croît préférentiellement par diffusion anionique interne de l'oxygène avec une certaine contribution de diffusion cationique externe de l'aluminium [Prescott 94]. En présence d'éléments réactifs la diffusion cationique externe de l'aluminium est réduite de façon importante [Mennicke 98].



**Figure II-3 :** Morphologies de la surface d'un échantillon Fe-25Cr-5Al (a) pour l'échantillon Fe-25Cr-5Al avant oxydation, (b) après 5 heures d'oxydation, (c) après 10 heures d'oxydation, (d) après 30 heures d'oxydation à 950°C [Jia 07].

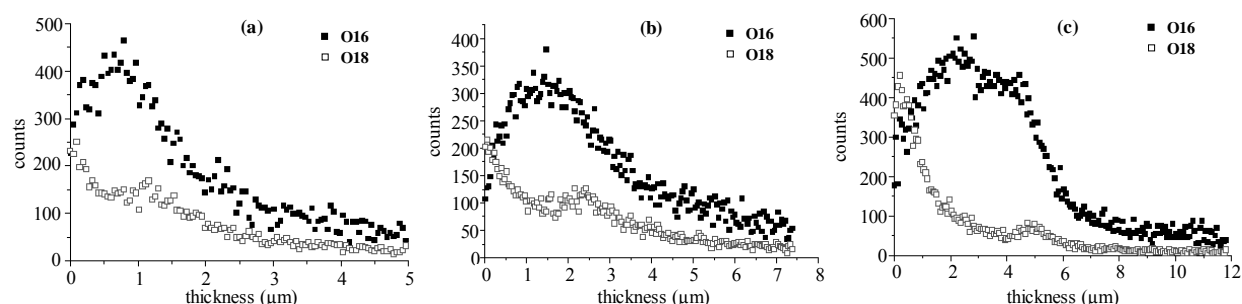
Le travail de Jia et al [Jia 07] a montré que les whiskers d'alumine se forment sur la surface de l'alliage Fe-25Cr-5Al lors de l'oxydation à 950°C pendant 5 heures. Après 10 heures d'oxydation, les whiskers se transforment en grains d'oxyde (*figure II-3c*). Après 30 heures d'oxydation, les grains d'oxyde s'agglomèrent et forment une couche uniforme (*figure II-3d*).

### B.3. Mécanisme de croissance des couches d'alumine

L'étude du mode de croissance des couches d'alumine a donné lieu à de nombreux résultats contradictoires. Ainsi, il a été montré que les couches d'alumine pouvaient se former par diffusion d'oxygène, par diffusion d'aluminium ou par diffusion mixte. Les tests d'oxydation menés en deux étapes avec un marquage à l'oxygène 18 sur un alliage modèle Fe-20Cr-5Al entre 1050 et 1200°C montrent que la couche d'alumine croît grâce à la diffusion d'ions oxyde et aluminium. Sachant que l'oxygène 18 est introduit après une étape d'oxydation dans l'oxygène 16, on note sur les profils SNMS (*Figure II.4*) la présence d'un pic d'oxygène 18 en surface de la couche d'oxyde ainsi qu'à l'interface interne. Le *tableau II-1* récapitule les principales conditions d'oxydation d'alliages de type FeCrAl et les mécanismes de diffusion correspondants. Dans la majorité des cas un mécanisme de diffusion mixte a été proposé dans le cas d'alliages exempts d'éléments réactifs.

T (°C)	1 <sup>er</sup> stade d'oxydation (min)	2 <sup>ème</sup> stade d'oxydation (min)	Mécanisme de transport	[référence]
1000	180 ( <sup>18</sup> O)	540 ( <sup>16</sup> O)	Diffusion mixte	[Beske 90]
1100	120 ( <sup>16</sup> O)	240 ( <sup>18</sup> O)	Diffusion mixte	[Issartel 03]
1050	420 ( <sup>16</sup> O)	780 ( <sup>18</sup> O)	Diffusion mixte	[Chevalier 04 (1)]
1100	420 ( <sup>16</sup> O)	780 ( <sup>18</sup> O)	Diffusion mixte	[Chevalier 04 (1)]
1200	120 ( <sup>16</sup> O)	240 ( <sup>18</sup> O)	Diffusion mixte	[Chevalier 04 (1)]
1200	10 ( <sup>18</sup> O)	30 ( <sup>16</sup> O)	Diffusion mixte	[Pint 93]

**Tableau II-1** : Récapitulatif des principales conditions d'oxydation d'alliages de type FeCrAl et des mécanismes de diffusion correspondants.



**Figure II-4** : Profils SNMS des isotopes de l'oxygène après deux stades d'oxydation d'un alliage FeCrAl sous  $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ , (a) à 1050°C, (b) à 1100°C, (c) à 1200°C [Chevalier 04(1)].

## C. Ecaillage des couches d'alumine

L'écaillage des couches d'alumine formées sur les alliages FeCrAl ou les alliages aluminiformeurs est un phénomène complexe sur lequel plusieurs facteurs peuvent influencer à divers degrés. Les deux sources principales de contraintes sont des :

- contraintes de croissance qui se développent au cours de la formation de la couche d'oxyde en condition isotherme.
- contraintes thermiques qui se produisent en raison de la différence concernant la dilatation thermique entre la couche d'oxyde et le substrat métallique en condition de cyclage thermique.

### C.1. Contraintes de croissance et contraintes thermiques dans la couche d'alumine

La transformation du métal en oxyde, lors de l'oxydation, est accompagnée d'une variation de volume appelée rapport de Pilling et Bedworth [Xu 00]. Ce rapport détermine le type de contrainte généré par la formation de l'oxyde.

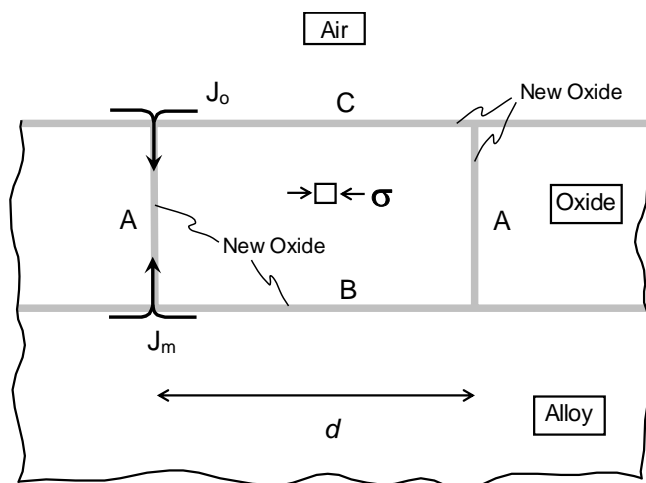
$$PBR = \frac{V_{ox}}{V_M} \quad (2)$$

$V_{ox}$  correspond au volume d'oxyde formé et  $V_M$  correspond au volume de métal consommé. La couche d'oxyde est sous contraintes de compression si le PBR est plus grand que l'unité, ce qui est le cas pour la plupart des métaux, et sous contraintes de traction si le PBR est inférieur à l'unité. Pour les couches d'alumine, le PBR est de :  $(Al/Al_2O_3 = 1,28)$  [Armanet 90]. Sur des alliages de type NiAl, Xu a calculé des valeurs du PBR comprises entre 1,48 et 1,88 suivant la teneur en aluminium de l'alliage [Xu 00]. Dans tous les cas on peut s'attendre à des contraintes de compression lors de la formation de l'oxyde.

Le rapport de Pilling et Bedworth est basé simplement sur la contrainte volumétrique du changement du volume molaire de l'oxyde par rapport au métal. Cependant, la contrainte de croissance est beaucoup plus complexe et exige une considération détaillée de mécanisme de croissance de l'oxyde. Un oxyde peut se développer latéralement aussi bien que perpendiculairement par rapport à l'interface au cours de l'oxydation. Contraint par l'alliage sous-

jacent, la contrainte latérale produirait une contrainte de compression dans la couche d'oxyde. Rhines et Wolf [Rhines 70] ont présenté un modèle conceptuel (modèle de Rhines-Wolf) pour interpréter l'origine de la contrainte de croissance latérale et de compression. Ils ont précisé qu'aucune contrainte latérale ne se développerait dans les trois cas suivants :

- L'oxyde se développe par la diffusion interne de l'oxygène à l'interface métal/oxyde (B dans la *figure II-5*)
- L'oxyde se développe par la diffusion externe des cations du substrat sous jacent de la couche d'oxyde (C dans la *figure II-5*)
- Le nouvel oxyde se forme aux joints de grains, qui se trouvent parallèle à l'interface métal/oxyde.



**Figure II-5 :** Positions possibles où un nouvel oxyde se forme dans la couche d'oxyde,  $J_o$  et  $J_m$  sont respectivement le flux interne de l'oxygène et le flux externe des cations [Clarke 03].

Dans ces trois cas, le changement de volume accompagnant la réaction d'oxydation peut être adapté par un déplacement des solides rigides dans la couche d'oxyde parallèle à l'interface métal/oxyde. Quand le nouvel oxyde se forme le long des joints de grains qui sont perpendiculaires à l'interface métal/oxyde (A dans la *figure II-5*), une contrainte latérale se produirait et le processus exigerait une conjonction de la diffusion interne de l'oxygène et de la diffusion externe des cations du substrat.

Il a été proposé par certains auteurs qu'une réduction de volume de 10% peut intervenir lorsque les phases métastables d'alumine se transforment en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cela peut provoquer des



contraintes de contraction dans la couche et conduire à la fracture ou au développement des pores [Stott 95, Huntz 08, Kadiri 05].

### **C.2. Décollement de la couche d'oxyde en oxydation cyclique**

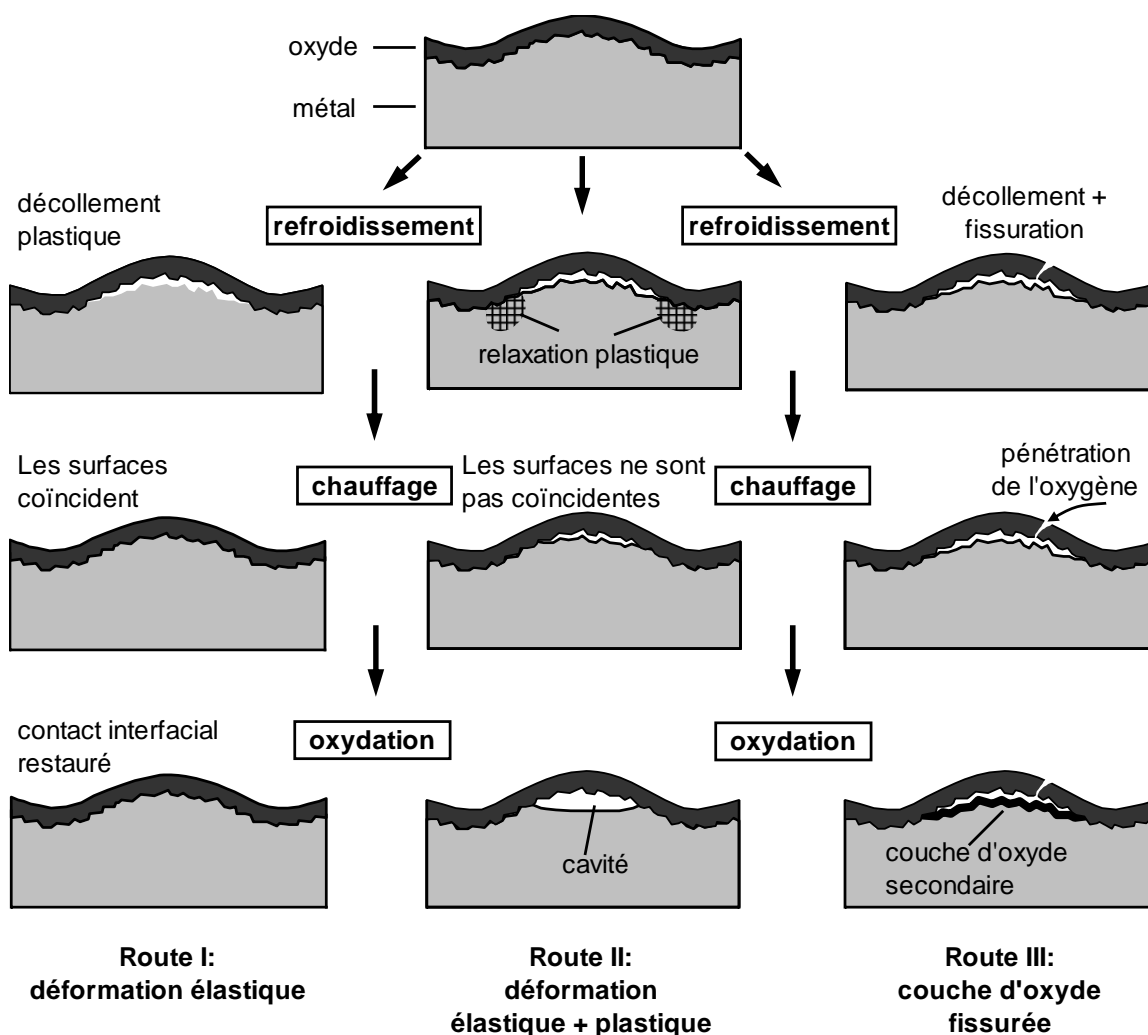
Les contraintes thermiques se produisent lors du refroidissement du fait de la différence des coefficients d'expansion thermique de l'oxyde et du métal. En général les oxydes présentent un coefficient d'expansion inférieur à celui du métal, donc la couche est soumise à des contraintes de compression lors du refroidissement. Si ces contraintes dépassent la résistance de l'oxyde, la couche se fracture et s'écaille.

Tolpygo et Clarke [Tolpygo 98 (2)] ont réalisé les cyclages thermiques à 1000°C sur les alliages Fe-22Cr-5Al. Ces auteurs ont proposé les différents phénomènes qui peuvent se produire à l'interface métal/oxyde pour ce type d'alliage lors de l'oxydation cyclique :

Le décollement qui intervient entre la couche d'oxyde et le métal au cours du refroidissement peut se combler pendant le chauffage suivant et le contact métal/oxyde sera reconstitué à haute température jusqu'au prochain refroidissement. Les conditions principales, pour un processus de décohésion/cohésion répété, se composent de l'absence des fissures, du caractère élastique du métal et de l'oxyde pendant le changement de température, *figure II-6 (route I)*.

La déformation plastique de la surface du substrat métallique provoquerait une disparité géométrique avec la surface intérieure de l'oxyde pendant le chauffage suivant. Cela mènerait à la formation des cavités interfaciales en conservant une surface lisse sur la surface du substrat métallique, *figure II-6 (route II)*.

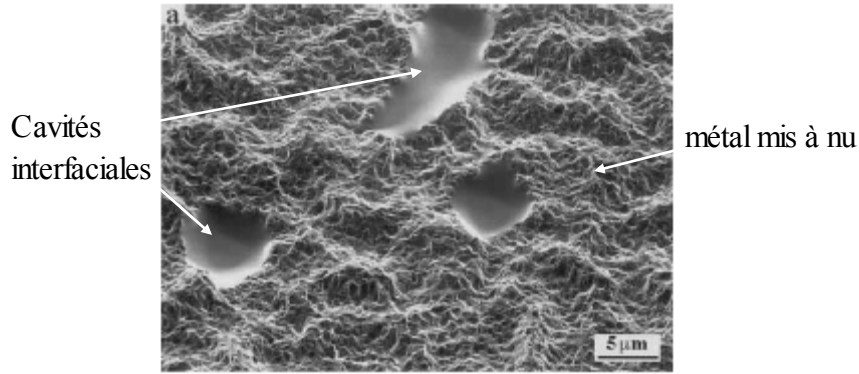
Si le décollement de l'oxyde est accompagné de la fissuration, alors l'oxygène peut pénétrer dans l'espace interfacial entre la couche d'oxyde et le métal et former une couche d'oxyde secondaire pendant les cycles d'oxydation suivants, *figure II-6 (route III)*.



**Figure II-6 :** Illustration schématisque des trois modes différents de décollement d'oxyde et de la fissuration pendant l'oxydation cyclique [Tolpygo 98 (2)].

### C.3. Formation de cavités interfaciales

L'oxydation des alliages aluminos-formeurs à haute température s'accompagne de la formation de cavités interfaciales (*Figure II-7*) [Tolpygo 99]. Ces cavités diminuent la surface de contact entre le métal et l'oxyde, détériorant d'autant l'adhérence de la couche d'oxyde. De plus, elles peuvent jouer le rôle de concentrateur de contraintes et permettre l'amorce d'une fissuration à l'interface métal/oxyde.



**Figure II-7 :** Cavités à l'interface alumine/FeCrAl après 50 h d'oxydation à 1000°C [Tolpygo 98 (2)]

Les lacunes d'un réseau cristallin font partie de la famille des défauts ponctuels au même titre que les défauts interstitiels et les atomes étrangers en insertion. Une lacune est, par définition, l'absence d'un atome en un site normal du réseau. A haute température, l'agitation thermique des atomes constitutifs du solide est élevée et certains d'entre eux acquièrent une énergie suffisante pour quitter le réseau cristallin et se placer en position interstitielle. L'atome en position interstitielle et la lacune constituent alors une paire de Frenkel [Internet 1].

Les lacunes se condensent à l'interface métal/oxyde pour former des cavités microscopiques ou macroscopiques, ce phénomène est attribué à l'effet Kirkendall [Son 89, Nesbitt 88, DeHoff 74]. Lors de l'oxydation de l'alliage FeCrAl à haute température, du fait de l'oxydation sélective de l'aluminium, celui-ci diffuse vers la surface pour compenser sa consommation. Les éléments fer, et chrome inter-diffusent dans l'alliage sous l'effet des gradients de leurs concentrations. Les calculs des flux d'inter-diffusion dans l'alliage ternaire sont relativement complexes, toutefois, il est possible d'avoir un flux de lacunes vers l'interface métal/oxyde. Ces lacunes peuvent ensuite coalescer et constituer des cavités.

Les flux d'interdiffusion entre ces éléments dans l'alliage ternaire FeCrAl sont déterminés par la loi Fick [Dayananda 90]. Le flux d'élément  $i$ ,  $J_i$  dans le système de trois éléments est exprimé

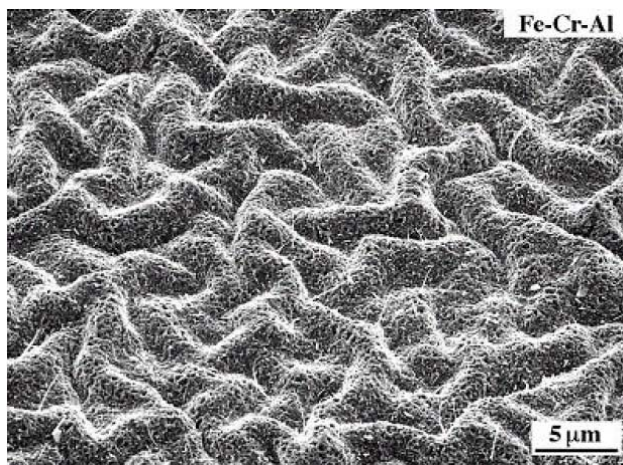
sous la forme de deux gradients de concentration indépendants  $\frac{\partial C_j}{\partial x}$  :

$$J_i = -\sum_{j=1}^2 D_{ij}^3 \frac{\partial C_j}{\partial x} \quad (i = 1,2,3) \quad (3)$$

D'où  $D_{ij}^3$  : les coefficients de diffusion dans le système ternaire.

#### C.4. Convolution de la couche d'alumine

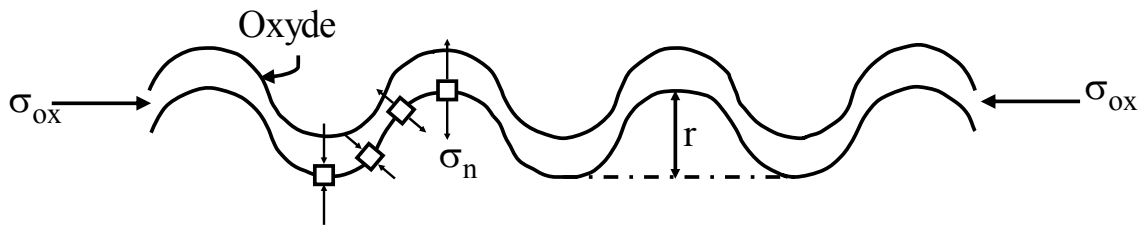
Pendant l'oxydation des alliages de type Fe-Cr-Al à hautes températures, la couche d'alumine formée sur la surface présente une morphologie convolutive [Stott 87, Stott 95, Miner 81, Tolpygo 98, Golightly 80]. Cette morphologie, montrée sur la *figure II-8*, se développe en fonction du temps pendant l'oxydation à haute température et n'est pas un résultat du refroidissement à la température ambiante. Les observations des sections transversales, qui indiquent que l'épaisseur de l'oxyde est plus ou moins uniforme, démontrent que la convolution n'est pas provoquée par des intrusions d'oxyde ou des variations de la vitesse de croissance de l'oxyde d'un endroit à l'autre.



**Figure II-8 :** Morphologie de la couche d'alumine convolutive développée sur un alliage FeCrAl pendant 100h d'oxydation à 1000°C [Tolpygo 98 (1)].

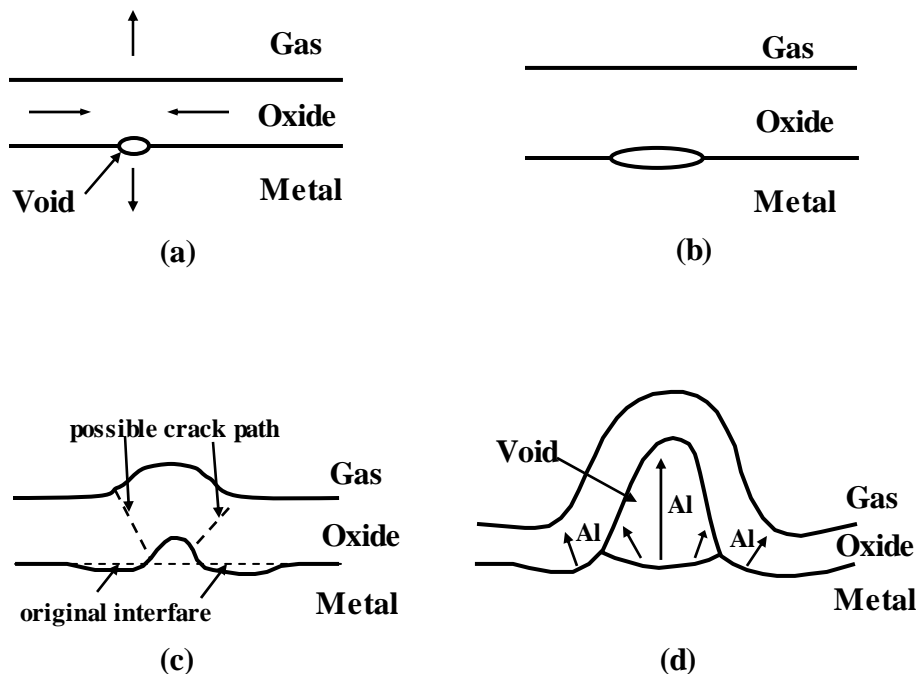
Bien que le mécanisme de la convolution ne soit pas complètement compris, on pense que les convolutions se forment quand l'oxyde croît dans la direction latérale par rapport à l'interface métal/oxyde pendant l'oxydation [Golightly 80]. Cette croissance latérale, contrairement à la croissance normale sur la surface externe ou interne, peut être le résultat de la formation des nouveaux oxydes dans la couche existante [Golightly 80]. Elle peut aussi se produire en raison des changements volumétriques quand le métal se transforme en oxyde. Ou bien, une contrainte de croissance en compression se développe dans la couche d'oxyde parallèlement à l'interface et de l'énergie stockée dans la couche d'oxyde provoque la déformation plastique du métal. La convolution de la couche est un mode de déformation par lequel l'énergie peut être réduite. Par

conséquent elle peut servir en tant que processus de relaxation, menant à une diminution nette de la contrainte moyenne dans la couche d'oxyde.



**Figure II-9 :** Illustration schématique des convolutions développées sur la surface de l'alliage Fe-Cr-Al implanté de lanthane et les composantes des contraintes locales [Hou 93].

La *figure II-9* présente schématiquement la concentration des contraintes locales. D'où :  $\sigma_{ox}$  est la contrainte de compression dans la couche d'oxyde ;  $\sigma_n$  est la composante de la contrainte de traction qui est perpendiculaire avec l'interface métal/oxyde au sommet et au fond des aspérités de la couche d'oxyde convolutive. Selon Evans et al [Evans 83], le niveau de  $\sigma_n$  augmente avec l'augmentation du rayon de courbure,  $r$ .



**Figure II-10 :** Le modèle de la formation de convolution dans la couche d'oxyde [Pint 96 (2)].

B. A. Pint et al [Pint 96 (2)] ont proposé un modèle de formation des convolutions dans la couche d'alumine. Pendant le développement de la couche d'alumine, les contraintes peuvent se développer au sein de la couche et à son interface avec le substrat [Tolpygo 98 (2)]. Si l'adhérence de la couche est maintenue, ces contraintes peuvent atteindre des niveaux suffisants pour déformer le substrat métallique et aussi influencer la morphologie de la couche. Des cavités interfaciales peuvent aussi jouer un rôle important dans le développement des contraintes et l'évolution de la structure de la couche d'oxyde. Un des mécanismes qui peut être mis en jeu est illustré schématiquement sur la *figure II-10*. Avec les contraintes de compression présentes dans la couche d'alumine, une cavité interfaciale peut occasionner une composante de contrainte perpendiculaire avec l'interface métal/oxyde, *figure II.10a*. Avec un substrat métallique dur, la cavité peut se développer sans flambage (buckling) de la couche d'oxyde à cause de son épaissement, *figure II-10b*. Par contre, avec un substrat malléable, celui-ci peut s'adapter au développement des contraintes par sa déformation et le flambage (buckling) de la couche d'oxyde, *figure II-10c*. Quand l'oxydation se poursuit, il y a plus de déformation du substrat, *figure II-10d*.

### C.5. Effet du soufre

Depuis les années 1980, une théorie appelée « l'effet du soufre » a été proposée pour expliquer le manque d'adhérence des couches d'oxyde et l'effet bénéfique que peuvent apporter des éléments réactifs sur cette adhérence, pendant l'oxydation à hautes températures [Yang 06]. Cette théorie propose que, la liaison entre la couche d'oxyde et le substrat métallique d'un alliage oxydé, est intrinsèquement forte et que le soufre en tant qu'impureté dans les alliages s'accumule à l'interface métal/oxyde et affaiblit cette liaison [Yang 06, Hou 92]. Pour éviter l'effet néfaste de cette impureté, des techniques de désulfuration ont été développées afin d'atteindre des teneurs en soufre inférieures à 1 ppm massique au sein des alliages et les procédés de mise en forme et d'usinage ont été adaptés pour conserver cette basse teneur [Meier 94, Smialek 00].

Il existe deux hypothèses concernant la ségrégation du soufre au niveau de l'interface :

- La première, proposée par Grabke et al. [Grabke 95, Grabke 06], est que le soufre ne peut pas ségréger à une interface intacte à cause de sa taille et de sa charge électronique. Selon

cet auteur, le soufre ségrège à l'interface métal/oxyde dès que des cavités interfaciales se forment.

- La seconde, proposée par Hou et al, est que la ségrégation du soufre n'est pas contrôlée par la présence des cavités à l'interface métal/oxyde mais qu'elle dépend de la disponibilité des sites interfaciaux [Hou 92(2)].

Bien que les deux hypothèses soient contradictoires, Grabke et Hou s'accordent à dire que la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde entraîne une perte d'adhérence.

## **D. Influence des éléments réactifs**

### **D.1. Généralité**

Un grand nombre d'études a été réalisé afin d'interpréter les effets des éléments réactifs [Hou 03, Pint 01, Messaoudi 97, Messaoudi 98]. Jusqu'à présent, il y a plusieurs désaccords, non seulement au sujet de ce qui est l'effet des éléments réactifs, mais de la manière avec laquelle une petite addition d'un élément réactif peut exercer un effet si profond sur l'oxydation des alliages alumino- et chromino- formeurs.

L'étude de l'effet des éléments réactifs a avancé rapidement pendant les deux dernières décennies principalement grâce à l'introduction et à l'application des techniques analytiques plus avancées, telles que la Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS), la Microscopie Auger à Balayage (SAM), la microscopie électronique à transmission et à balayage (FEG-STEM)..., qui a permis l'examen du mécanisme d'action des éléments réactifs de se rapprocher du niveau atomique du phénomène. Les résultats expérimentaux et l'utilisation de ces techniques ont permis d'avancer considérablement dans la compréhension de l'effet des éléments réactifs.

Dans cette section, nous ne présenterons que les effets et les mécanismes des éléments réactifs qui concernent les alliages alumino-formeurs.

## **D.2. Modes d'introduction des éléments réactifs**

L'introduction d'éléments réactifs dans un alliage métallique peut être réalisée par deux voies : l'addition dans la masse de l'alliage et l'application sur la surface du substrat métallique.

L'addition dans la masse consiste à introduire l'élément réactif directement dans l'alliage. Cet élément peut se présenter sous forme métallique [[Mennicke 98](#), [Cueff 02](#), [Ishii 00](#), [Hiramatsu 99](#), [Wolff 98](#)] ou sous forme d'oxyde dispersé [[Merceron 00](#), [Tyagi 00](#), [Czyrska 95](#)]. La quantité d'élément réactif nécessaire pour avoir l'effet bénéfique est faible, typiquement moins que 1% en masse, et peut être beaucoup plus faible [[Stringer 89](#)]. Les quantités de plus de 1% provoquent généralement une détérioration de l'adhérence de la couche. Ceci semble être associé aux particules intermétalliques, contenant l'élément réactif, situées aux joints de grains de l'alliage à la surface du métal.

Les dépôts de surface peuvent être réalisés de façons variées. Ils sont réalisés par implantation ionique [[Quadackers 91](#), [Hou 93](#), [Cueff 03](#)], par dépôts de films minces obtenus par CVD [[Houngniou 06](#)], par procédé sol gel [[Courty 97](#), [Chevalier 04 \(2\)](#), [Cueff 04](#), [Czerwinski 96](#), [Roure 94](#), [Ramanathan 08](#)], ou par électrodéposition [[Lu 95](#), [Jung 96](#)]....

Depuis que l'effet bénéfique des éléments réactifs a été découvert, la plupart des études se concentrent sur la méthode d'addition dans la masse des alliages. La présence de l'élément réactif en tant qu'élément d'alliage a prouvé clairement son caractère protecteur. Toutefois, à comparer avec la méthode d'application sur la surface, la méthode d'addition dans la masse présente également des limites [[Moon 89](#)] :

- Exigence d'une énergie supérieure pour la fabrication.
- Fissuration (cracking) au cours du travail à froid (si l'élément réactif a été ajouté à un niveau supérieur à la solubilité dans la matrice).
- Diminution de la ductilité.
- Perte d'éléments réactifs des alliages fondus dans les scories à cause de la grande stabilité de leurs oxydes.

Par conséquent, le choix de l'application sur la surface semble être une solution intéressante pour introduire l'élément réactif sans changer les propriétés mécaniques du substrat métallique. Cette



méthode est aussi moins coûteuse et peut être appliquée sur les surfaces ayant des géométries complexes.

### **D.3. Effets des éléments réactifs rencontrés dans le cas des alliages aluminiformes**

#### ***D.3.1. Théorie de la Ségrégation Dynamique***

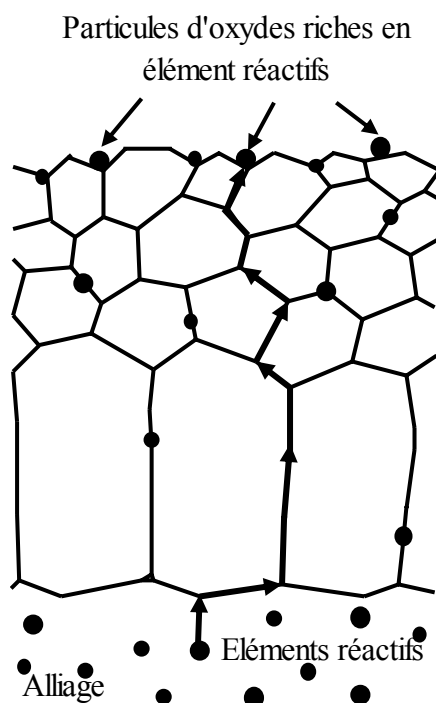
Cette théorie, basée sur le principe de la ségrégation dynamique des ions, vise à interpréter et à décrire les effets des éléments réactifs.

Le phénomène fondamental de cette théorie est que de grandes quantités des éléments réactifs dans l'alliage diffusent vers l'interface oxyde/gaz. La force motrice de cette diffusion est le gradient de potentiel d'oxygène existant dans le système de métal/oxyde/gaz. Si l'élément réactif présent dans l'alliage sous la forme : d'élément d'alliage, d'oxyde dispersé ou d'ion implanté, les résultats sont identiques. Dans chaque cas, l'élément réactif diffuse depuis l'alliage au travers de l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz. Au cours de la diffusion vers l'interface oxyde/gaz, des ions d'élément réactif ségrègent d'abord à l'interface métal/oxyde (*figure II-11*). Ensuite des ions d'éléments réactifs diffusent vers l'interface externe de la couche d'oxyde par les chemins les plus rapides que sont les joints de grains de la couche. Autrement dit, ces ions diffusent à travers la couche d'oxyde par les courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains [Pint 96].

Après un certain temps d'oxydation, les joints de grains sont très enrichis en ions de l'élément réactif introduit, notamment au niveau de l'interface oxyde/gaz. Lorsqu'une certaine teneur critique est atteinte, il se forme des particules d'oxyde riches en élément réactif, particules qui grossissent alors au fur et à mesure que les ions diffusent [Pint 96].

Les effets bénéfiques d'un dopage en élément réactif s'explique essentiellement par la diffusion des ions de cet élément à travers la couche d'oxyde, il est clair que la teneur introduite doit être suffisante pour permettre un approvisionnement de l'interface métal/oxyde durant toute la durée de service prévue pour l'alliage. Ceci est d'autant plus délicat à assurer que les éléments réactifs

présentent une faible solubilité dans les alliages alumino-formeurs. Cette teneur est généralement inférieure au pourcent atomique [Pint 96].



**Figure II-11 :** Schéma montrant la diffusion externe des éléments réactifs le long des joints de grains de la couche d'oxyde formée lors de l'oxydation à haute température. [Pint 96]

De plus, les effets bénéfiques d'un dopage en élément réactif ne se manifestent pas dans les premiers stades d'oxydation ; ils n'interviennent que lorsque les ions ont pu ségréger à l'interface métal/oxyde.

Par ailleurs, il apparaît qu'à des températures trop élevées, typiquement au-dessus de 1200°C, les effets bénéfiques du dopage en élément réactif sont très vite perdus. En effet, à ces températures, les ions diffusent rapidement à travers la couche d'oxyde de sorte que des particules d'oxydes riches en éléments réactifs se forment très tôt. Ainsi le réservoir en élément réactif s'épuise au bout d'un temps d'oxydation relativement court.

### ***D.3.2. Diminution de la vitesse d'oxydation***

De nombreuses études ont montré que les éléments réactifs réduisent la vitesse de prise de masse en condition d'oxydation isotherme [Strawbridge 94, Hou 93]. Selon la théorie de la ségrégation dynamique, les ions des éléments réactifs qui ségrégent aux joints de grains diffusent vers l'extérieur plus lentement que les cations aluminium et empêchent ainsi le transport externe des cations le long des joints de grains dans la couche d'oxyde. Ce blocage de la diffusion des ions aluminium provoque la diminution de la constante parabolique de la réaction d'oxydation [Pint 96].

### ***D.3.3. Modification la microstructure de la couche d'alumine***

Pour l'alliage dopé, la croissance de la couche d'oxyde, principalement par la diffusion interne de l'oxygène le long des joints de grains dans la couche, change la microstructure de la couche [Pint 96]. Dans la couche d'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (épaisseur  $> 2\mu\text{m}$ ), le dopage induit la formation de grains équiaxes près de l'interface oxyde/gaz et la formation de grains colonnaires du côté du substrat. Sans dopage, les couches d'alumine sont généralement formées de grains équiaxes avec beaucoup moins de grains colonnaires [Pint 96]. Dans la couche d'oxyde dopée, tandis que les grains équiaxes à l'interface oxyde/gaz grossissent légèrement, les grains colonnaires se développent en longueur au cours du temps. Quand l'effet de l'élément réactif sur le mécanisme de croissance (comme la vitesse d'oxydation) commence à diminuer à haute température, l'effet sur la microstructure de la couche est également réduit.

A côté de la modification de microstructure, le dopage a pour effet de diminuer la taille de grains d'oxyde formant la couche. Cette diminution est attribuée à un effet des éléments réactifs sur la germination. La diminution de la taille des grains formant la couche augmente la plasticité de la couche d'oxyde. Ceci pourrait réduire les décollements de couche en favorisant la relaxation des contraintes de croissance [Pint 96].

#### ***D.3.4. Action des éléments réactifs contre le rôle néfaste du soufre***

L'effet néfaste du soufre a été identifié pour la première fois par Ikeda [Ikeda 83]. Il a ensuite été étudié par beaucoup d'autres auteurs comprenant Smeggil et al [Smeggil 86, Smeggil 88], Smialek [Smialek 95, Smialek 96], Sigler [Sigler 88, Sigler 89].... Selon ces auteurs, la liaison entre la couche d'oxyde et le substrat métallique d'un alliage oxydé est intrinsèquement forte, mais elle peut être affaiblie par la ségrégation de soufre à l'interface métal/oxyde. De nombreuses études ont prouvé expérimentalement que lorsque la teneur en soufre dans l'alliage est très faible, l'adhérence de la couche d'oxyde est bonne lors de l'oxydation à haute température.

Il y a plusieurs techniques pour éliminer le soufre dans l'alliage comme le recuit sous hydrogène, et le recuit sous vide. Toutefois, certains auteurs sont d'accord pour proposer que l'addition des éléments réactifs pourrait prévenir efficacement la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde et donc améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde. Une théorie a été proposée [Sigler 89, Sigler 93] qui vise à interpréter le mécanisme de prévention de la ségrégation du soufre par des éléments réactifs dans l'alliage. Cette théorie est basée sur l'hypothèse que les éléments réactifs dans l'alliage peuvent former les sulfures stables dans la masse d'alliage.

#### ***D.3.5. Influence des éléments réactifs sur la transformation des phases de transition***

Saito et al [Saito 93] ont étudié le développement des whiskers, qui sont attribués à une croissance de l'alumine  $\theta$ , sur la surface des alliages Fe-20Cr-4Al et Fe-20Cr-4Al-0,07Y lors de l'oxydation aux températures de 1073 – 1273 K sous air. Ils ont remarqué que la densité et la taille des whiskers développés sur l'alliage contenant de l'yttrium, est plus grande que celle formée sur l'alliage non dopé. Ils proposent que l'addition des éléments réactifs, ou de leurs oxydes, pourrait provoquer une stabilisation des phases métastables d'alumine. D'autres auteurs [Manen 04, Pint 94] ont trouvé un phénomène similaire lors de l'oxydation les alliages NiAl. L'addition d'élément réactif, permettrait de ralentir de manière significative la transformation de l'alumine  $\theta$  en alumine  $\alpha$  durant les premiers stades de l'oxydation.

### ***D.3.6. Amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde***

Le dopage en élément réactif des alliages alumino-formeurs inhibe la formation des cavités interfaciales qui se forment lors de l'oxydation à haute température de ces mêmes alliages non dopés. Ce phénomène est généralement attribué au fait qu'en présence d'élément réactif le transport d'ions oxyde est l'étape prédominante de la croissance de la couche d'alumine [Chevalier 07].

## **E. Effets des éléments réactifs (Yttrium, Cérium, Lanthane)**

### **E.1. Effets de l'yttrium**

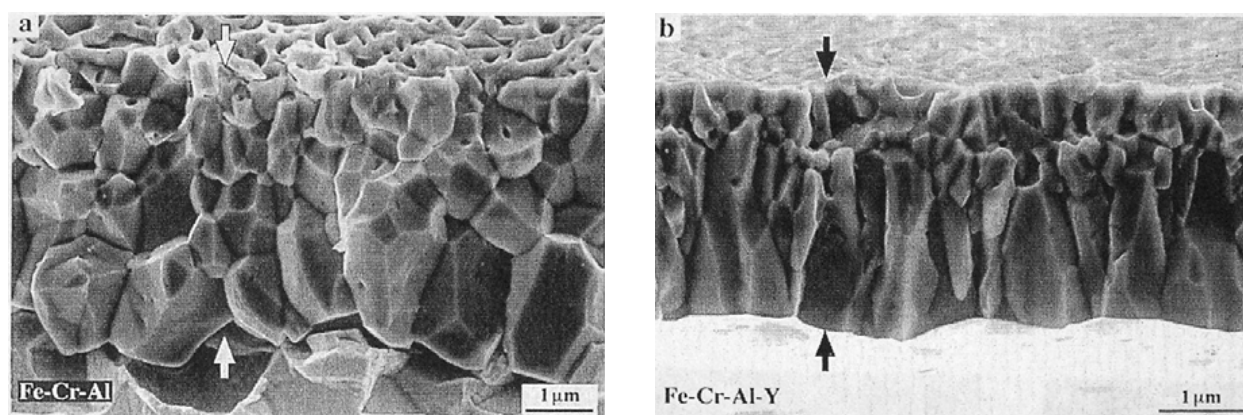
#### ***E.1.1. Effets de l'addition d'yttrium dans la masse des alliages alumino-formeurs***

Mennicke et al. ont réalisé une étude sur l'effet de l'yttrium lors du développement des couches d'oxyde formées sur des échantillons de Fe-20Cr-5Al à 1200°C [Mennicke 98]. Selon ces auteurs : pour l'alliage FeCrAl-Y, les nouveaux oxydes se développent presque exclusivement à l'interface métal/oxyde, tandis que pour l'alliage FeCrAl, les nouveaux oxydes se forment : à l'interface métal/oxyde, au sein de la couche, et à l'interface oxyde/gaz. Sur l'alliage FeCrAl, la formation des nouveaux oxydes dans la couche exige une conjonction de la diffusion interne de l'oxygène et de la diffusion externe de l'aluminium, tandis que pour l'alliage FeCrAl-Y, la diffusion externe de l'alumine semble être supprimée, par contre la diffusion interne de l'oxygène se poursuit.

Selon Mennicke et al [Mennicke 98], la croissance des grains colonnaires est due à la formation d'oxyde à l'interface métal/oxyde, tandis que la croissance des grains équiaxes se produit par la formation d'oxyde dans la couche entière, ce qui exige une conjonction de la diffusion interne de l'oxygène et de la diffusion externe de l'aluminium. La suppression de la diffusion externe d'aluminium semble empêcher la formation des lacunes à l'interface en métal/oxyde sur l'alliage FeCrAl-Y. Mennicke et al ne pensent pas que la présence des précipités de  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) aux joints de grains dans la couche d'oxyde ait une influence significative sur les propriétés de

diffusion parce que leur densité est trop faible. Ces auteurs ont observé la ségrégation d'yttrium aux joints de grains dans la couche. De plus ils sont d'accord avec l'hypothèse qui suppose que la ségrégation des éléments réactifs réduit la diffusion externe des cations et provoque le changement du mécanisme de croissance.

A cause de la réduction de croissance cationique, les couches d'alumine formées à la surface des alliages dopés présentent des grains colonnaires (*Figure II-13(a)*) [Tolpygo 99], à comparer aux grains équiaxes de celles formées à la surface des alliages non dopés (*figure II-13(b)*).



**Figure II-13 :** Couche d'alumine présente sur la surface de deux alliages Fe-Cr-Al après 100 h d'oxydation à 1100°C [Tolpygo 99] (a) alliage non dopé ; (b) alliage dopé à l'yttrium.

Golightly et al [Golightly 80] concluent que l'addition d'yttrium dans la masse de FeCrAl diminue ou élimine le développement des convolutions dans la couche d'alumine en prévenant la formation des nouveaux oxydes aux joints de grains dans la couche. Ceci conduit alors à une diminution des contraintes de compression dans la couche d'oxyde.

### *E.1.2. Effets de l'application d'yttrium sur la surface des alliages alumino-formeurs*

Lu et al. [Lu 95] ont réalisé le dépôt électrolytique de  $Y_2O_3$  sur l'alliage Fe-25Cr-10Al avec différentes épaisseurs de dépôt. Leurs résultats ont prouvé que les couches de  $Y_2O_3$  n'ont pas diminué la vitesse d'oxydation de l'alliage, mais réduisent l'écaillage des couches d'alumine

entre 850 et 1000°C. Les auteurs ont trouvé que plus l'épaisseur du dépôt de  $Y_2O_3$  est faible, plus le comportement sur la réduction de l'écaillage est bon.

## **E.2. Effets du lanthane**

### ***E.2.1. Effets de l'addition du lanthane dans la masse des alliages alumino-formeurs***

Hiramatsu et Stott [[Hiramatsu 99](#)] ont réalisé une étude sur l'effet du lanthane sur le développement des couches d'oxyde formées sur des feuilles minces (0,05 mm) de Fe-20Cr-5Al à 1150°C. Les auteurs ont tiré les conclusions suivantes :

La cinétique d'oxydation des feuilles minces de Fe-20Cr-5Al-La montre trois stades. Pendant le premier stade, une couche de  $Al_2O_3$  se forme et s'épaissit. Quand l'aluminium présent initialement dans la feuille d'alliage est épuisé, le second stade se produit. Dans le second stade, une couche de  $Cr_2O_3$  se forme sous la couche de  $Al_2O_3$  et se développe avec une vitesse inférieure à celle de la couche de  $Al_2O_3$  pendant le premier stade. Vers la fin du second stade, des attaques localisées se forment. Pendant le troisième stade, l'oxydation catastrophique se répand partout sur la surface de l'échantillon et provoque un gain de masse important.

L'addition de lanthane à l'alliage Fe-20Cr-5Al a pour effet d'allonger la durée des deux premiers stades d'oxydation, avant que l'oxydation catastrophique ne se produise. Le lanthane a également pour effet d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde.

La couche d'oxyde présente pendant le second stade se compose de trois couches. La couche externe reformedes grains équiaxes de  $Al_2O_3$  qui sont supposés avoir été formés pendant la période initiale d'oxydation. La couche intermédiaire se compose de grains colonnaires de  $Al_2O_3$ , et la couche interne se compose des grains équiaxes de  $Cr_2O_3$ . Il y a de nombreuses lacunes aux joints de grains de la couche d'oxyde aux interfaces des couches intermédiaires et à l'interface interne.

L'addition de lanthane à un alliage Fe-20Cr-5Al a comme effet de réduire la diffusion externe des cations. La diffusion interne de l'oxygène est alors dominante pendant la croissance de la couche d'oxyde. La couche d'oxyde se développe vers l'intérieur.

Le lanthane s'accumule aux joints de grains de la couche d'oxyde. La concentration du lanthane est plus élevée vers la surface externe de la couche d'oxyde.

En 2000, Ishii et al présentent les résultats de l'oxydation cyclique de feuillards de 30 ou 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur d'un alliage Fe-20Cr-5Al de haute pureté et d'alliages similaires contenant La ou La-Hf à 1100°C et 1200°C, sous air [Ishii 00]. Les auteurs proposent alors que :

- Sur les alliages Fe-20Cr-5Al avec et sans dopage, l'oxydation se fait en trois étapes. Lors de la première étape une couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forme jusqu'à ce que tout l'aluminium du feuillard soit consommé. Dans un deuxième temps, pour les échantillons dopés La ou La-Hf, une couche de chromine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  croît à l'interface entre la couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le substrat, alors que sur l'alliage Fe-20Cr-5Al sans dopage, c'est l'oxyde  $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_3$  qui se forme. Le troisième stade correspond au "breakaway".
- L'addition de lanthane provoque une diminution de la vitesse d'oxydation lors de la première et la deuxième étape. L'effet de l'addition simultanée de lanthane et d'hafnium est encore plus important.

### ***E.2.2. Effets de l'application du lanthane sur la surface des alliages alumino-formeurs***

Dans un autre travail, Hou et Stringer [Hou 93] ont réalisé l'implantation d'ions lanthane sur la surface des deux types d'alliages : Fe-18Cr-5Al et Fe-18Cr-5Al-1Hf. Ces auteurs ont proposé les conclusions suivantes :

Dans les premiers instants de l'oxydation :

- Le lanthane implanté sur l'alliage FeCrAl se concentre à haut niveau immédiatement à la surface de l'alliage ; il réagit préférentiellement avec le fer dans l'alliage pour former un composé intermétallique et une couche d'oxyde riche en fer.
- Les contraintes de croissance générées dans le cas des alliages implantés avec le lanthane sont plus élevées, et provoquent les déformations du substrat à des niveaux plus élevés que dans le cas des alliages non implantés.
- Il n'y a aucun décollement dans le cas des alliages contenant Hf dans la masse.
- Le soufre est détecté dans la couche d'oxyde formée sur l'alliage FeCrAl, mais pas dans la couche formée sur le FeCrAlHf.



### **E.3. Effets du cérium**

#### ***E.3.1. Effets de l'addition du cérium dans la masse des alliages aluminifères***

Très peu de travaux font état de l'addition du cérium seul dans la masse des alliages. Dans certains cas, les métallurgistes ajoutent à la composition de l'acier un mélange de lanthane et de cérium (le **mischmetal**). Dans le cas d'un alliage Fe-35Cr-5Al, un ajout de 0,05 % en masse de mischmetal à l'alliage diminue la vitesse d'oxydation à 1200°C sous air. Dans ce cas précis, il est aussi indiqué que la résistance de l'alliage à subir le phénomène de « breakaway » est principalement due à la forte teneur en chrome de l'alliage [Wolff 98].

Entre 1050 et 1150°C, l'oxydation sous air de feuillards de FeCrAl contenant de faibles quantités de La et Ce, montre que le processus de diffusion prédominant est celui de l'oxygène au travers de la couche d'alumine [Andoh 96].

Par ailleurs, Forest a montré que l'addition de terres rares réduit les contraintes de croissance de telle sorte qu'il n'y ait plus de déformation mesurable de l'échantillon. Par contre trop de cérium accélère l'oxydation à 1100°C [Forest 95].

#### ***E.3.2. Effets de l'application du cérium sur la surface des alliages aluminifères.***

Biegun et al. [Biegun 92] ont trouvé que le revêtement sol gel de CeO<sub>2</sub> augmente la durée de vie d'un fil de Fe-23Cr-5Al à 1300 et à 1350°C, tandis que le revêtement sol gel La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'améliore pas la durée de vie du fil aux mêmes températures.

Hou et al [Hou 92] ont étudié l'effet des revêtements minces d'oxydes obtenus à partir de nitrates de : Y, Zr, Hf, Ce, La, Ca et d'Al sur un alliage Fe-18Cr-5Al exposé à haute température. Ils ont constaté que tous les échantillons de FeCrAl recouverts d'oxydes d'éléments réactifs (OER) développent des couches d'alumine très convolutées. Les auteurs ont proposé que les revêtements minces appliqués à la surface augmentent la croissance latérale de la couche d'alumine ce qui conduit à une morphologie convolutive et à des décollements de la couche d'oxyde.

# **Matériaux et techniques** **d'analyse**

# MATERIAUX et TECHNIQUES D'ANALYSE

## A. Préparation des échantillons

### A.1. Matériaux utilisés

L'alliage modèle utilisé dans cette étude est de type alumino-formeur. La composition massique de cet acier ainsi que celle des alliages possédant l'yttrium et le lanthane dans la masse figurent dans le tableau III-1. Ces alliages ont très peu d'impuretés afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les éléments réactifs avec les éléments autres que Fe, Cr et Al. Ils ont été élaborés par le Pr. J. Le Coze, à l'Ecole des Mines de Saint-Étienne.

% en masse	Cr	Al	Fe	C	S	O	N	La	Y
FeCrAl	19,98	5,00	Bal.	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	-	-
FeCrAl-La	19,85	4,95	Bal.	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,03	-
FeCrAl-Y	20,0	5,1	Bal.	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	-	0,029

**Tableau III-1** : Composition chimique des alliages (% en masse).

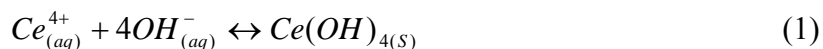
Les échantillons ont été coupés à partir de barreaux cylindriques d'environ 1,4 cm de diamètre sous la forme de disques d'environ 1 mm d'épaisseur. Ils ont ensuite été polis jusqu'au grade 600, lavés à l'éthanol et séchés.

### A.2. Dépôts sol gel

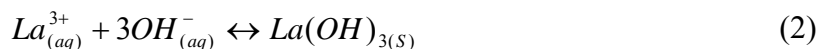
Cette méthode consiste à plonger l'échantillon à revêtir dans une solution élaborée à partir des nitrates des éléments actifs [Courty 97, Haanappel 91, Hou 92]. Ils sont ensuite séchés sous courant d'air chaud pendant 5 minutes. Dans le cas du cérium, l'analyse par DRX du dépôt a montré qu'il est constitué d'une couche de  $\text{CeO}_2$  mal cristallisé [Buscail 95].

Pour réaliser cette solution, on introduit dans un erlenmeyer contenant 2 litres d'eau distillée, 0,092 moles de nitrate d'élément actif :  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ ,  $2\text{NH}_4\text{NO}_3$  ou  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$  et 0,2736 moles d'ammoniaque à 28%. Un précipité d'hydroxyde d'éléments actifs se forme :

Un précipité jaune pâle d'hydroxyde de cérium se forme selon la réaction :



Les précipités blancs d'hydroxyde de lanthane et d'yttrium se forment selon les réactions :



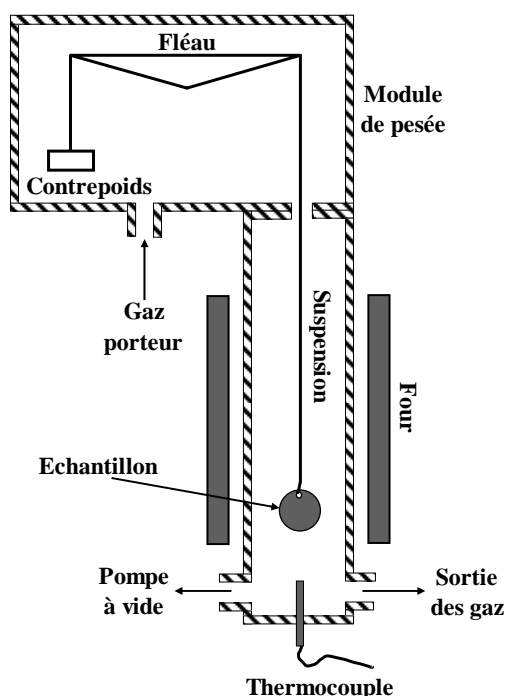
Après décantation, les précipités sont rincés à l'eau distillée puis placés dans une étuve à 60°C pendant plusieurs heures jusqu'à l'évaporation partielle de l'eau et l'obtention d'une pâte jaune pour l'hydroxyde de cérium et des pâtes blanchâtres d'hydroxyde de lanthane ou d'yttrium. Ces hydroxydes sont ensuite mis en solution dans l'acide nitrique à 69%. Cette dernière opération s'effectue à une température de 60°C pendant 30 min jusqu'à une stabilisation du pH à 0,5. La concentration finale est ajustée à 0,4 moles par litres, par addition d'eau distillée. On obtient alors une solution limpide jaune claire d'hydroxyde de cérium, des solutions limpides et incolores pour l'hydroxyde de lanthane ou d'yttrium.

### **A.3. Traitement de recuit sous argon**

Les traitements de recuit ont été effectués selon le processus suivant : l'échantillon revêtu de son dépôt sol gel est introduit dans un four tubulaire pour être soumis à une circulation d'argon pendant 1 heure à température ambiante, sous pression atmosphérique. On procède ensuite, sous atmosphère inerte, à une montée en température à la vitesse de 5°C/min jusqu'à la température de recuit (600, 800 ou 1000°C). Ce recuit se déroule sur une durée de 2 heures, suivi d'une descente en température à la même vitesse que la montée. Le dépôt possède alors une épaisseur de 1 µm.

## B. Techniques d'analyse

### B.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)



**Figure III-1 :** Schéma du montage utilisé en ATG avec balance de type Setaram TG-DTA 92-1600.

La thermogravimétrie est une technique qui permet de déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Elle consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique sous atmosphère contrôlée. Ainsi, on peut obtenir la mesure de la prise de masse en fonction du temps de manière continue, avec une sensibilité de l'ordre de 10  $\mu\text{g}$ .

Les essais d'oxydation isotherme ont été réalisés dans une thermobalance de type SETARAM TG-DTA 92-1600 (*Figure III-1*). La montée à la température d'oxydation est programmée à la vitesse de 30°C/min sous flux d'argon. Quand celle-ci est atteinte, le flux d'argon est maintenu pendant 5 min jusqu'à la stabilisation de la température. Une circulation d'argon indépendante permet de protéger la résistance en carbone graphite du four. L'introduction d'air, avec une pression de 1 bar, dans le tube réactionnel marque le début de l'oxydation. La masse de l'échantillon est tarée à ce moment là. Après la période d'oxydation isotherme, la descente en température est faite à 30°C/min sous flux d'air synthétique. Les essais d'oxydation ont été réalisés à 1100°C, sous flux d'air pendant 100 heures. Les échantillons ont été pesés avant et

après le traitement thermique, dans une balance de précision, afin de comparer avec le gain de masse enregistré. Une différence entre les deux masses peut alors être le signe de décollements de la couche d'oxyde au cours du refroidissement.

Quand la couche d'oxyde développée au cours de l'oxydation croît grâce à un mécanisme contrôlé par la diffusion à travers la couche d'oxyde, la cinétique est caractérisée par une loi de vitesse parabolique [Wagner 52].

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (4)$$

où  $\Delta m$  est le gain de masse,  $S$  la surface de l'échantillon,  $t$  le temps et  $k_p$  la constante de vitesse parabolique. Cette loi parabolique a été complétée en tenant compte de la présence d'un régime transitoire, qui est observé pour la plupart des métaux avec une mise en jeux de processus interfaciaux [Monceau 98]:

$$t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \quad (5)$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes dont l'expression dépend des conditions initiales (à partir desquelles le régime est parabolique) et de la nature protectrice ou non du premier oxyde formé. Seule la constante  $C$  est indépendante du régime transitoire et des processus interfaciaux et est toujours égale à l'inverse de la constante de vitesse parabolique  $k_p$ ,  $C=1/k_p$ . Les termes  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont déterminés par ajustement d'une parabole à la courbe expérimentale de prise de masse, à l'aide d'un programme informatique exécutable à partir du logiciel Mathematica. Cet ajustement peut porter sur la totalité (sans prendre en compte la période transitoire,  $k_p$  global) ou sur une portion quelconque de la courbe expérimentale de prise de masse, ce qui donne un  $k_p$  local.

Pour le calcul de la constante  $k_p$  local les termes  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont déterminés sur un petit intervalle  $\Delta m$ , qui est translaté le long de la courbe de prise de masse. Ainsi, pour chaque intervalle  $\Delta m$ , une constante parabolique locale  $k_{pi}$  est-elle calculée. Pour éviter l'augmentation du rapport bruit/signal avec le temps, l'intervalle  $\Delta m$  augmente de façon parabolique avec le temps. Ainsi l'évolution de la constante parabolique  $k_p$  peut être suivie au cours du temps [Monceau 98].

## **B.2. Cyclage thermique**

Les propriétés d'adhérence de la couche d'oxyde à haute température, dans les conditions de chauffage et de refroidissement rapide, sont déterminantes pour le choix industriel de l'alliage. Le dispositif expérimental qui nous a permis d'imposer les cycles thermiques est un four tubulaire dans lequel les échantillons sont chauffés à la température de 1100°C. Les cycles se traduisent par une exposition de l'échantillon pendant 20 heures à la température désirée dans le four tubulaire, suivie d'une durée de 4 heures à température ambiante. A chaque cycle, les échantillons sont sortis rapidement du four de manière à mesurer les variations de masse après un refroidissement brutal. Celui-ci provoque des contraintes thermiques liées à la différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde et le métal [Mevrel 87; Poquillon 03; Monceau 04; Evans 95; Kochubey 06]. Ce traitement peut entraîner un décollement de la couche et une perte de masse au bout d'un certain nombre de cycles. Lors des cycles thermiques, les échantillons sont pesés (sans la couche décollée) à chaque début de cycle avec une balance à 0,1 mg près. La reproductibilité des résultats a été testée en effectuant l'étude sur une série de deux échantillons placés dans les mêmes conditions expérimentales. L'introduction des échantillons va entraîner leur montée en température à une vitesse de l'ordre de 200°C/min. Ensuite nous retirons du four tubulaire, les échantillons dans leur creuset. La vitesse de refroidissement au contact de l'air est alors de 150°C/min. Les creusets utilisés sont de petite taille. Les éventuelles projections de la couche hors de la nacelle ne sont donc pas récupérées. Nous avons tracé les courbes avec des **prises de masse « nettes »** correspondant à la pesée de l'échantillon ayant éventuellement perdu une partie de sa couche d'oxyde. Les prises de masse « brutes » sont obtenues en ATG pour ce qui est des 100 premières heures d'oxydation, sous réserve qu'aucun décollement n'ait lieu en condition isotherme.

## **B.3. Diffraction des rayons X (DRX).**

### ***B.3.1. Configuration classique.***

L'identification des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54056\text{\AA}$ ) sur un appareil Philips X'Pert MPD. Le principe de la diffraction des rayons X s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon par un

faisceau monochromatique de rayons X, dont le recueil des ondes diffractées est effectif selon la condition de Bragg (6) :

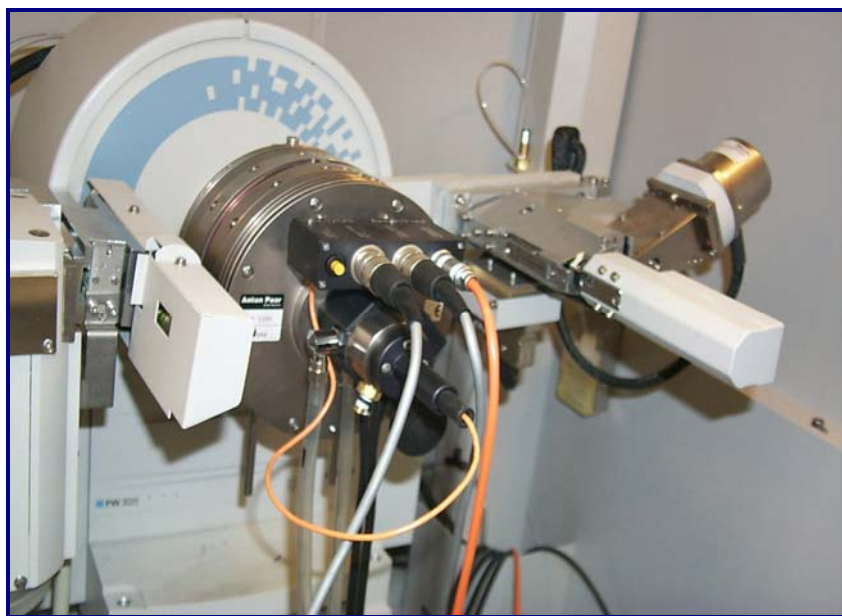
$$n.\lambda = 2.d_{(hkl)}.\sin \theta \quad (6)$$

Connaissant  $\lambda$  et  $\theta$ , on détermine  $d_{(hkl)}$ . Par comparaison avec la base de données des fichiers J.C.P.D.S., les structures analysées peuvent ainsi être identifiées. L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert.

### ***B.3.2. Texture.***

Dans le cas de nos échantillons, l'orientation cristalline de la couche d'oxyde peut ne pas être quelconque. Cela se traduit par des intensités relatives des pics de diffraction différents suivant les conditions d'oxydation. Cette information peut dans notre cas permettre de différencier les modes de croissances dans les couches d'alumine.

### ***B.3.3. Configuration d'analyse DRX in situ à haute température.***



**Figure III-2 :** Chambre à haute température Anton Paar HTK 1200.

Les analyses se font au moyen d'une chambre à haute température Anton Paar HTK1200 (*figure III-2*) montée dans le diffractomètre de rayons X. Equipée de résistances en Kanthal, de fenêtres en Capton, et d'un circuit fermé de refroidissement à eau, elle permet d'effectuer des mesures en

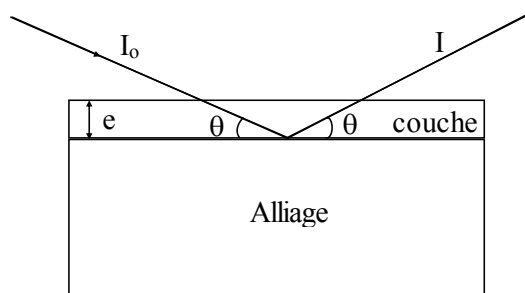


température jusqu'à 1200°C. L'échantillon est introduit dans la chambre à la température ambiante. Un premier diffractogramme est alors réalisé avant toute oxydation. Ensuite, le four est allumé et la température désirée est atteinte en une dizaine de minutes. Pendant la montée en température nous faisons l'acquisition du second diffractogramme pour une durée d'une heure. Après une heure, une autre analyse est réalisée aussitôt et ceci toutes les heures pendant un nombre d'heure déterminé. Un dernier diffractogramme est fait après le refroidissement de l'échantillon qui dure environ 2,5 heures.

#### ***B.3.4. Epaisseur de la couche d'alumine analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ( $\theta/2\theta$ )***

La faible épaisseur, des couches de corrosion formées sur les alliages FeCrAl nous conduit à estimer la profondeur de pénétration du rayonnement X lors des analyses effectuées afin de savoir si l'analyse DRX concerne toute la couche ou seulement les couches superficielles.

L'intensité du rayonnement X décroît exponentiellement avec l'épaisseur de matière traversée. Cette intensité est décrite par la relation (7) :



**Figure III-3 :** Schéma correspondant aux conditions de diffraction des rayons X.

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (7)$$

Avec  $x = 2 \frac{e}{\sin \theta}$

- et
- I : intensité du faisceau transmis
  - $I_0$  : intensité du faisceau incident
  - $\mu$  : coefficient d'absorption linéaire du matériau étudié ( $\text{cm}^{-1}$ )
  - e : épaisseur analysée (cm)
  - $\theta$  : angle d'incidence du faisceau

L'épaisseur de la couche d'oxyde analysée peut être estimée à partir de la relation (8) :

$$e = - \frac{\left( \ln \frac{I_t}{I_o} \cdot \sin \theta \right)}{(2 \cdot \mu)} \quad (8)$$

A partir de là, il nous faut faire deux suppositions :

- Nous considérons que seulement les pics d'intensité supérieure à 10%, soit  $I_t/I_o = 0,1$ . Cette valeur de 10 % de  $I_o$  correspond à la valeur minimum significative.
- Ce calcul suppose que le matériau analysé est homogène en composition ; donc, dans notre cas, que la couche analysée est constituée d'un seul oxyde ( $Al_2O_3$ ).

Nous ferons donc ce calcul pour une couche d'alumine en condition  $\theta/2\theta$  (*tableau III-3*) puis en condition d'incidence rasante (*tableau III-4*) grâce aux données physico-chimique du *tableau III-2*.

Elément ou composé	Masse atomique (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Coefficient d'absorption massique $\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Al	26,98	2,70	50,3
O	16,00	1,43.10 <sup>-3</sup>	11,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101,96	3,90	32,1

**Tableau III-2 :** Données physico-chimiques relatives au coefficient d'absorption massique de l'alumine.

Angle incident $\theta$ (degrés)	Epaisseur maximale de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> analysée (μm)
10	15,8
90	91,9

**Tableau III-3 :** Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration classique ( $\theta/2\theta$ ).

Lorsque nous travaillons en incidence rasante, l'angle du faisceau d'incidence ( $i$ ) est indépendant de l'angle d'analyse. De l'équation (8) est alors déduite l'équation (9) :

$$e = - \frac{\left[ \ln \frac{I_t}{I_o} \cdot \frac{(\sin \theta \cdot \sin i)}{(\sin \theta + \sin i)} \right]}{\mu} \quad (9)$$

Angle incident $i$ (degrés)	Epaisseur estimée de $\text{Al}_2\text{O}_3$ analysée à $\theta = 10^\circ$ ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur estimée de $\text{Al}_2\text{O}_3$ analysée à $\theta = 90^\circ$ ( $\mu\text{m}$ )
2,5	6,4	7,7
2,0	5,4	6,2
1,5	4,2	4,7
1,0	2,1	3,1
0,75	2,2	2,4

**Tableau III-4 :** Estimation de l'épaisseur de la couche analysée en fonction de l'angle d'incidence en configuration d'analyse rasante sur un domaine angulaire de 0,75 à 2,5°.

Ces estimations doivent être considérées avec la plus grande prudence. Elles ne tiennent pas compte d'éventuelles teneurs ponctuelles de la couche en autres éléments tel que le chrome ou les éléments réactifs et peuvent de ce fait, ne pas correspondre aux épaisseurs réellement analysées.

#### **B.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une sonde X (EDS).**

##### ***B.4.1. Préparation des échantillons***

Une préparation spécifique des échantillons a été nécessaire pour l'observation des coupes transversales. Les échantillons ont été enrobés dans une résine époxy en les déposant verticalement dans un moule en téflon. Après durcissement, l'échantillon enrobé a été tronçonné en deux à l'aide d'une scie diamantée Minitom STRUERS puis polis jusqu'au grade 1200, suivi d'une finition à la pâte diamantée de 3 $\mu\text{m}$ .

##### ***B.4.2. Principe.***

Les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur un appareil de type JOEL JSM-6400F à émission de champ (résolution 1,5 nm) couplé à une sonde Link. Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau électronique de l'ordre de 100 Å de diamètre et d'énergie pouvant aller jusqu'à 30 KeV.

**Influence du lanthane sur**  
**l'oxydation à 1100°C de**  
**l'alliage FeCrAl modèle.**

# INFLUENCES DU LANTHANE SUR L'OXYDATION A 1100°C DE L'ALLIAGE FeCrAl MODELE

## A. Introduction

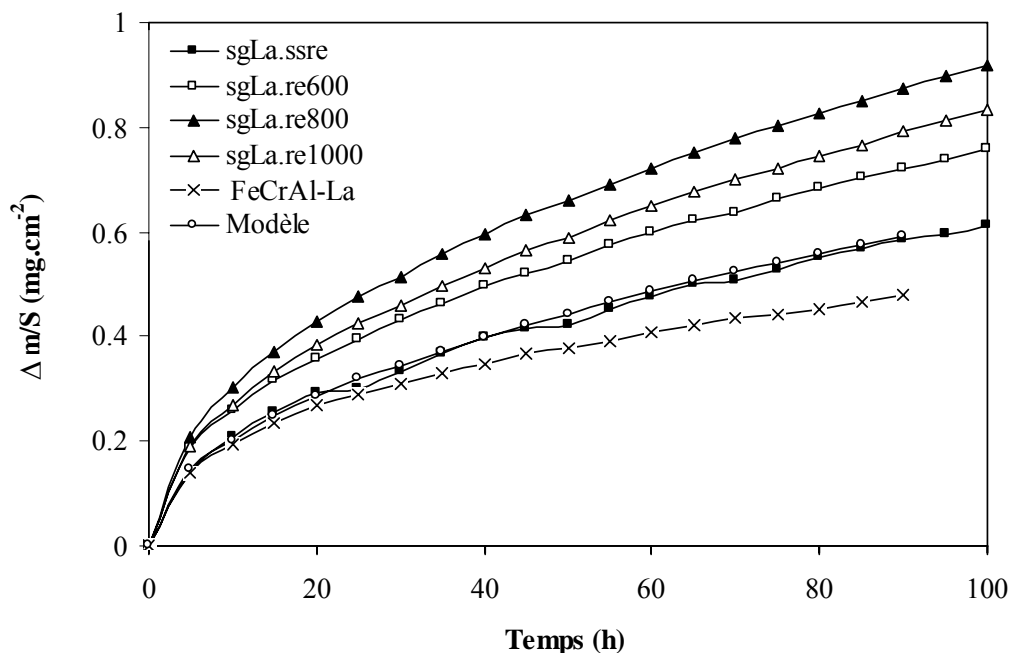
Afin de comparer les comportements entre les différents modes de traitement de surface, nous avons testé 6 catégories d'échantillons. Le *tableau IV-1* récapitule les symboles attribués à chacun des échantillons.

Echantillons	Symboles
FeCrAl modèle	FeCrAl
FeCrAl dépôt sol-gel lanthane sans recuit	sgLa.ssre
FeCrAl dépôt sol-gel lanthane recuit 600°C	sgLa.re600
FeCrAl dépôt sol-gel lanthane recuit 800°C	sgLa.re800
FeCrAl dépôt sol-gel lanthane recuit 1000°C	sgLa.re1000
FeCrAl +La dans la masse	FeCrAl-La

**Tableau IV-1** : Symboles attribués aux échantillons étudiés selon leur traitement de surface.

## B. Oxydation isotherme, analyse cinétique

L'analyse thermogravimétrie a été effectuée sur une durée de 100 heures sous air et montre que les courbes suivent un régime parabolique.



**Figure IV-1 :** Courbes de prise de masse du FeCrAl oxydé à 1100°C, suivant les différents modes de traitement de surface.

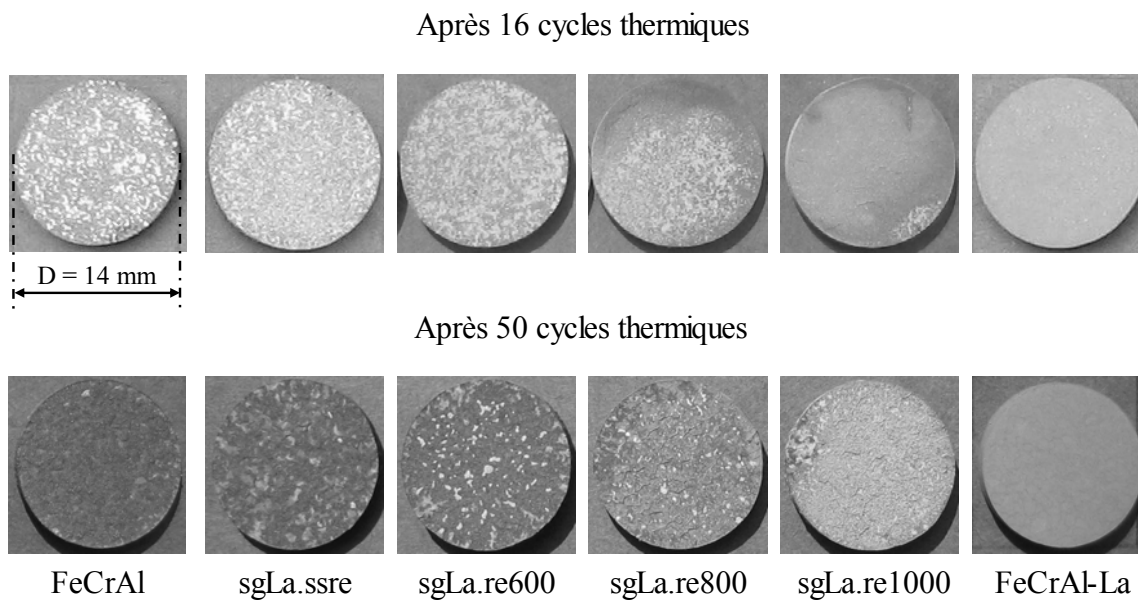
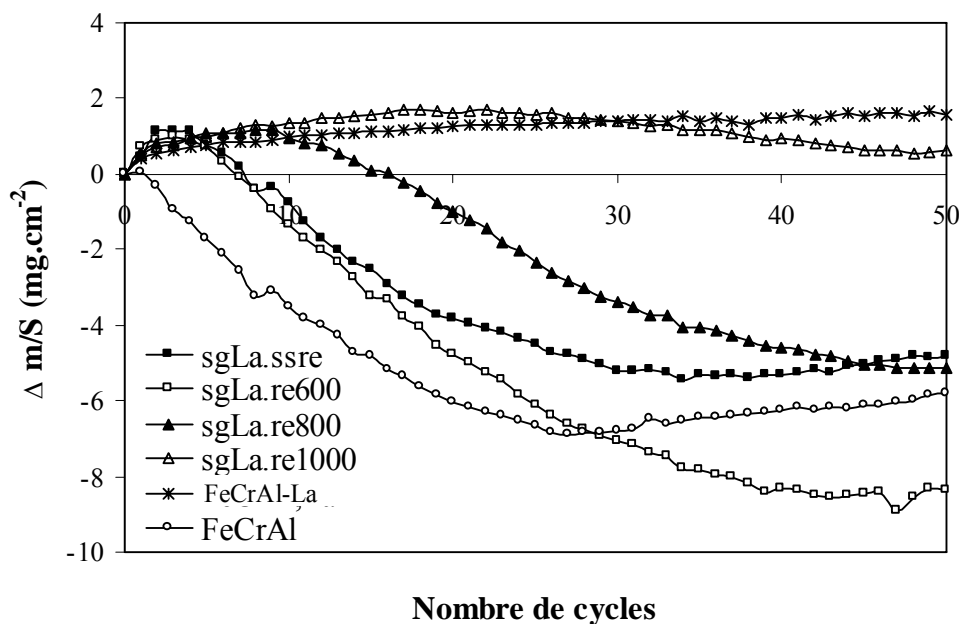
Echantillons	$k_p$ ( $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}$ )
FeCrAl	$1,13.10^{-12}$
sgLa.ssre	$1,07.10^{-12}$
sgLa.re600	$2,05.10^{-12}$
sgLa.re800	$2,33.10^{-12}$
sgLa.re1000	$1,98.10^{-12}$
FeCrAl-La	$7,32.10^{-13}$

**Tableau IV-2 :** Constantes paraboliques d'oxydation obtenues à 1100°C (100 h d'oxydation isotherme sous air).

La *figure IV-1* montre les courbes de prise de masse en fonction du temps obtenues lors de l'oxydation isotherme de tous les types d'échantillons. Dans tous les cas, les courbes cinétiques se conforment à la loi parabolique. Les valeurs des constantes paraboliques, sont déduites de la pente des droites  $\Delta m/S$  en fonction de  $t^{1/2}$ . Elles sont répertoriées dans le *tableau IV-2*. On note que les valeurs de  $k_p$  des échantillons qui ont subi un recuit sous argon sont plus importantes que celles des échantillons qui n'ont pas été recuits. L'échantillon sgLa.ssre a un comportement

similaire à celui de l'échantillon modèle. L'alliage FeCrAl-La, contenant le lanthane en tant qu'élément d'alliage, montre le meilleur comportement, sa prise de masse est la plus faible.

### C. Oxydation cyclique



**Figure IV-3 :** Vues de la **surface** des échantillons après 16 et 50 cycles thermiques à 1100°C.

La *figure IV-2* présente les courbes de variation de masse en fonction du nombre de cycles thermiques. Les échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de lanthane présentent un meilleur comportement par rapport au FeCrAl modèle. Le dépôt sol gel de lanthane a un effet bénéfique sur l'adhérence de la couche. Nous notons que plus la température de recuit sous argon est élevée, plus l'alliage est protégé. Dans le cas de l'échantillon sgLa.re1000, le recuit sous argon à 1000°C a pour effet d'améliorer nettement l'adhérence de la couche d'oxyde. Après 50 cycles thermiques, la perte de masse de cet échantillon est très faible. Cela montre que le recuit à une température appropriée d'un échantillon recouvert d'un dépôt sol gel de lanthane permet d'améliorer considérablement l'adhérence de la couche d'oxyde.

L'échantillon FeCrAl-La, montre le meilleur comportement en cyclage thermique car on ne trouve aucune perte de masse après 50 cycles.

La *figure IV-3* montre les vues de la surface des échantillons après 16 et 50 cycles thermiques à 1100°C. Après 16 cycles thermiques, les surfaces des échantillons FeCrAl, sgLa.ssre, sgLa.re600 sont de couleurs claires de part la présence de fragments d'alumine sur la surface. Après 50 cycles thermiques, les surfaces de ces échantillons deviennent sombres à cause des pertes successives des fragments de couches d'alumine. Les surfaces des échantillons sgLa.re800 et sgLa.re1000 restent les plus claires car la perte d'alumine est faible. La teinte de la surface de l'échantillon FeCrAl-La ne change pas pendant les 50 cycles thermiques car la couche ne se décolle pas.

## C. Analyse par diffraction des rayons X

### D.1. DRX *in situ* sur l'alliage FeCrAl modèle

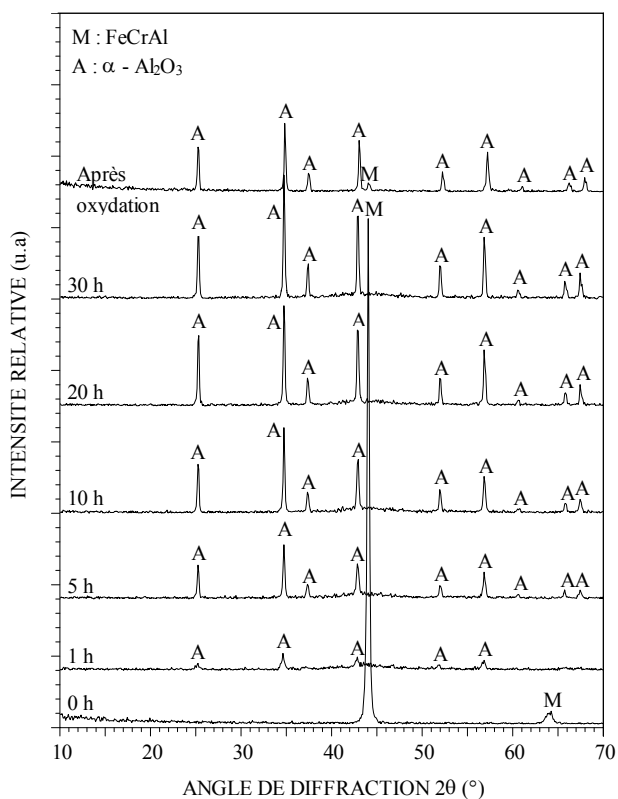
Les diffractogrammes obtenus sur cet échantillon sont présentés sur *figure IV-4*. Une couche uniquement composée d'alumine  $\alpha$  (JCPDS 46-1212) apparaît dès la première heure et elle croît régulièrement durant les 30 heures d'oxydation. Les intensités attribuées aux différents pics de la fiche JCPDS 46-1212 de l'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont reproduites *tableau VI-3*.



<b>2θ</b>	25,6	<b>35,2</b>	37,8	43,4	52,5	57,5	61,3	66,5	68,2
<b>Intensité relative</b>	<b>45</b>	<b>100</b>	21	<b>66</b>	34	<b>89</b>	14	23	27
<b>(h k l)</b>	(012)	<b>(104)</b>	(110)	(113)	(024)	(116)	(018)	(214)	(300)

**Tableau IV-3 :** Intensité relative des pics de l'alumine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de la fiche (JCPDS 46-1212).

Le pic principal obtenu sur nos diffractogrammes se situe à  $2\theta = 35,2^\circ$ . Les trois pics dont les intensités sont les plus importantes après celui-ci sont à  $2\theta = 25,6^\circ$ ;  $43,4^\circ$  et  $57,5^\circ$  ( $\theta = 0.154056$  nm). Nous avons donc une grande similitude entre les intensités relatives des pics de l'alumine de la fiche JCPDS et celles observées lors de l'oxydation de l'alliage modèle.



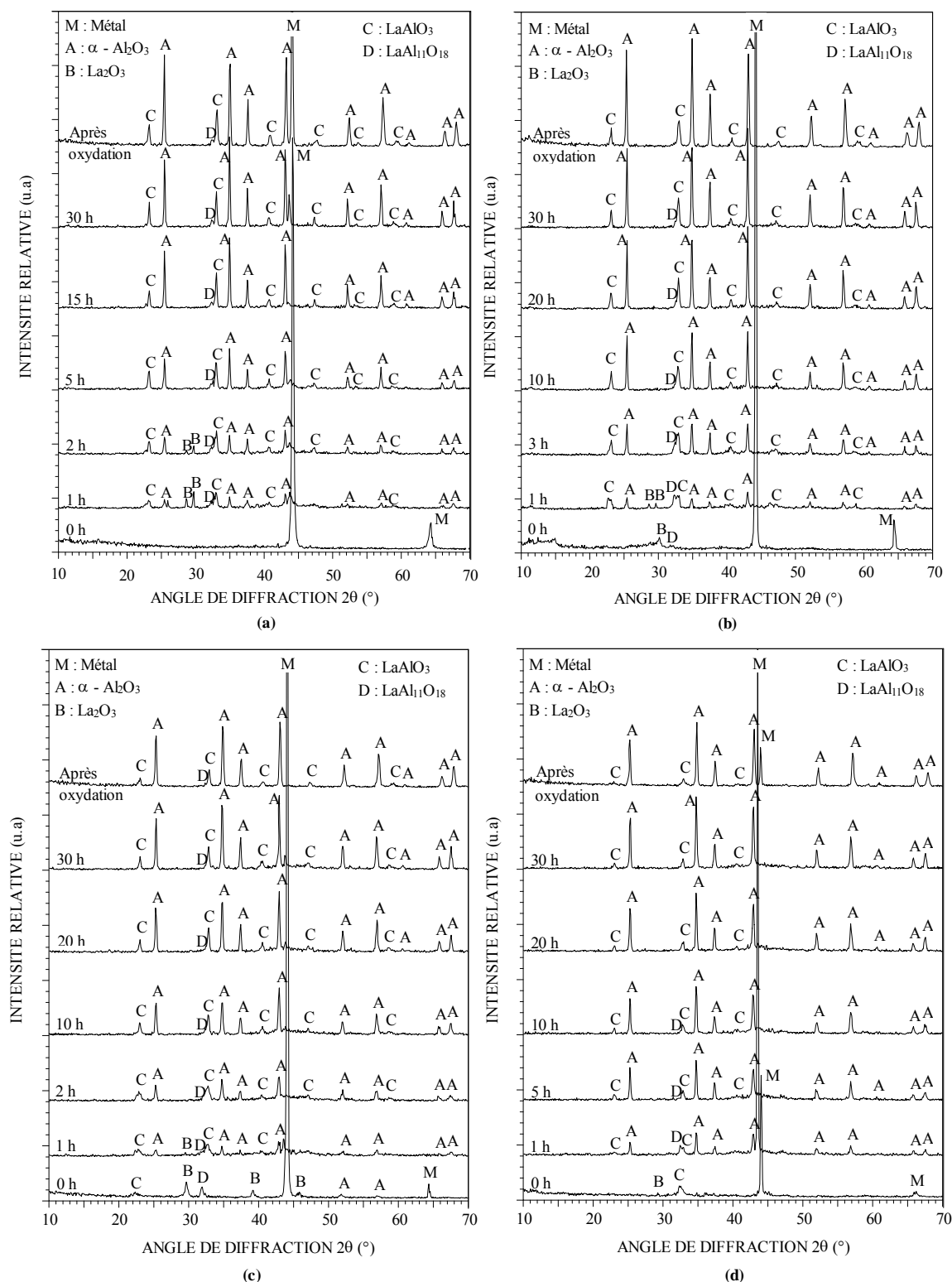
**Figure IV-4 :** Diffractogrammes obtenus lors de l'oxydation de l'alliage FeCrAl modèle à 1100°C, sous air.

## **D.2. DRX *in situ* et DRX sous faible angle d'incidence sur l'alliage sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol-gel de lanthane avec et sans recuit**

### ***D.2.1. DRX *in situ* sur le FeCrAl recouvert de dépôt sol gel de lanthane avec et sans recuit sous argon***

La *figure IV-5(a)* représente les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon sgLa.ssre. Ils ne montrent aucun oxyde contenant de lanthane avant oxydation. Dès la 1<sup>ère</sup> heure d'oxydation, on note la formation de l'alumine  $\alpha$  (JCPDS 46-1212) et de trois oxydes contenant le lanthane :  $\text{La}_2\text{O}_3$  (JCPDS 05-0602), une phase de type pérovskite  $\text{LaAlO}_3$  (JCPDS 31-0022) et  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  (JCPDS 33-0699). L'alumine se développe continuellement avec le temps et reste la phase majoritaire de la couche qui se forme. Elle est accompagnée des oxydes contenant le lanthane.

Après la 1<sup>ère</sup> heure d'oxydation, les pics d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  sont de moins en moins détectés et ils ne se voient plus après 4 heures d'oxydation. L'évolution temporelle montre aussi que les intensités des pics de  $\text{LaAlO}_3$  augmentent tandis que celles des pics de  $\text{La}_2\text{O}_3$  diminuent. Ceci nous laisse envisager une transformation de la phase  $\text{La}_2\text{O}_3$  en  $\text{LaAlO}_3$ . Les deux phases  $\text{LaAlO}_3$  ( $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$ ) et  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  (1- $\text{La}_2\text{O}_3$  : 11- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) se forment au tout début et coexistent tout au long de l'oxydation. Pendant les 30 premières heures d'oxydation, l'intensité du pic principal de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , se voit très bien aux positions  $2\theta = 32,1^\circ$ . Par contre il semble que son intensité ne change pas au cours du temps.



**Figure IV-5 :** Diffractogrammes obtenus *in situ* lors de l'oxydation des échantillons sgLa.ssre (a), reLa.re600 (b), sgLa.re800 (c), sgLa.re1000 (d), à 1100°C, sous air.

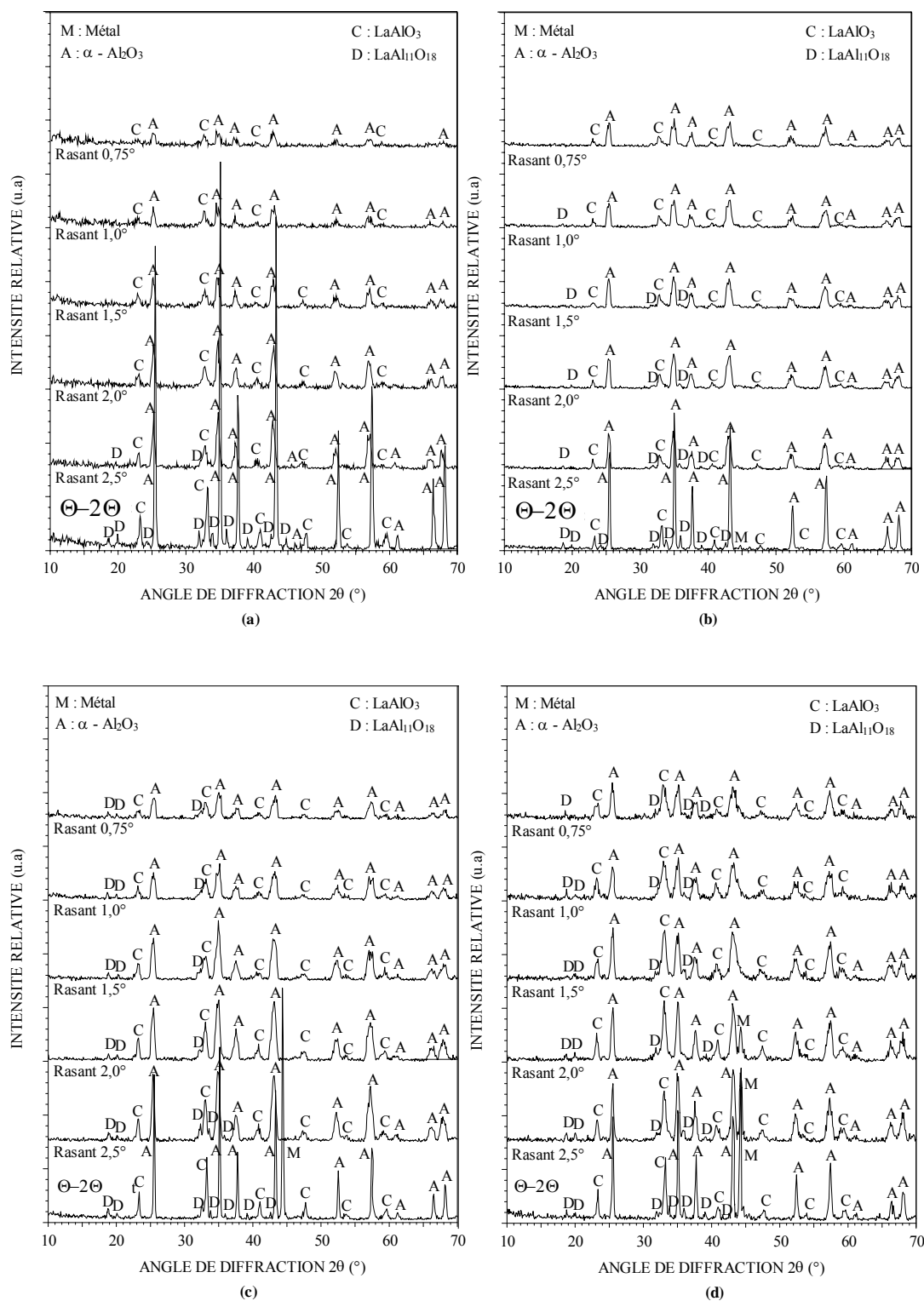
Les diffractogrammes obtenus sur l'échantillon sgLa.re600 sont présentés sur la *figure IV-5(b)*. Sur la surface initiale de l'échantillon, on note bien la présence de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ . Les pics de  $\text{LaAlO}_3$  apparaissent dès la 1<sup>ère</sup> heure d'oxydation et se développent rapidement par la suite. Les pics de  $\text{La}_2\text{O}_3$  disparaissent totalement après la 3<sup>ème</sup> heure d'oxydation. L'intensité des pics de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  ne change pas pendant les 30 heures d'oxydation en DRX *in situ*.

Les diffractogrammes obtenus sur l'échantillon sgLa.re800 sont présentés sur la *figure IV-5(c)*. Le recuit sous argon à 800°C a provoqué la formation des trois oxydes contenant le lanthane :  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ . Les pics de  $\text{La}_2\text{O}_3$  disparaissent totalement après la 2<sup>ème</sup> heure d'oxydation. Le composé  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  se forme au cours de recuit mais ne se développe plus pendant les 30 heures d'oxydation.

Les diffractogrammes obtenus sur l'échantillon sgLa.re1000 sont présentés sur la *figure IV-5(d)*. Sur la surface initiale, nous avons identifié principalement deux oxydes de lanthane :  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{LaAlO}_3$ . Les pics de  $\text{La}_2\text{O}_3$  disparaissent dès la 1<sup>ère</sup> heure d'oxydation. Après recuit à 1000°C et pendant les 30 heures d'oxydation, nous n'avons pas observé la formation de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ .

#### ***D.2.2. DRX sous faible angle d'incidence sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôt sol gel de lanthane avec et sans recuit sous argon***

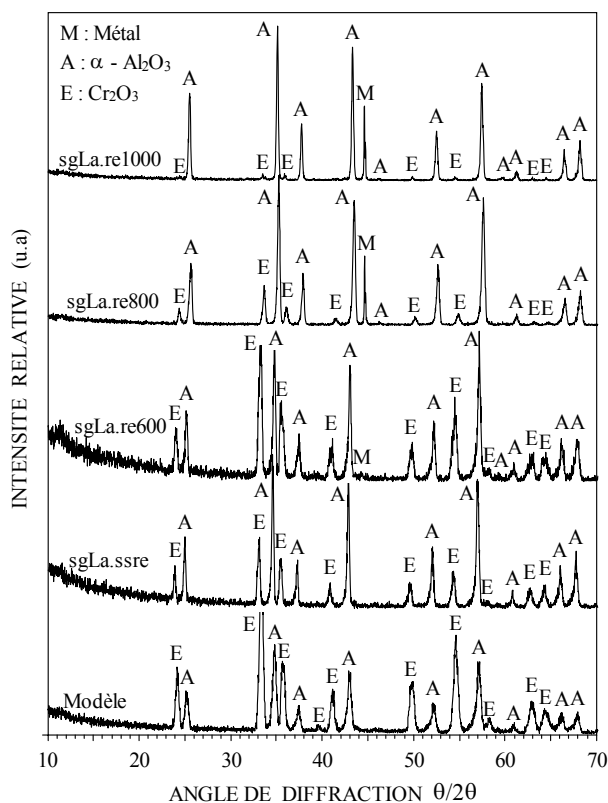
Les *figures IV-6(a, b, c, d)* représentent les diffractogrammes obtenus sous faible angle d'incidence sur les échantillons sgLa.ssre, sgLa.re600, sgLa.re800, sgLa.re1000 qui ont été oxydés pendant 150h à 1100°C. Les phénomènes observés sont similaires dans tous les cas. Après 150 heures d'oxydation, la couche d'oxyde formée sur tous les échantillons se compose de l'alumine- $\alpha$ ,  $\text{LaAlO}_3$  et de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ . En comparant ces diffractogrammes avec ceux obtenus *in situ* après 30h d'oxydation, on note que l'oxyde mixte  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  est plus présent après 150 heures d'oxydation. Cela montre que  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  croît continuellement au cours de l'oxydation, mais avec une vitesse très faible. L'intensité des pics de l'alumine- $\alpha$  diminue rapidement lorsque l'angle d'incidence diminue tandis que l'intensité des pics de  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  change très peu. Cela montre que les oxydes contenant de lanthane  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  sont localisés à l'interface externe des couches d'oxyde.



**Figure IV-6 :** Diffractogrammes obtenus par DRX sous faible angle d'incidence sur les échantillons sgLa.ssre (a), sgLa.re600 (b), sgLa.re800 (c) et sgLa.re1000 (d) oxydés 150h à 1100°C, sous air.

### D.2.3. Analyses DRX sur les alliages FeCrAl modèle et recouvert d'un dépôt sol gel de lanthane après oxydation cyclique à 1100°C

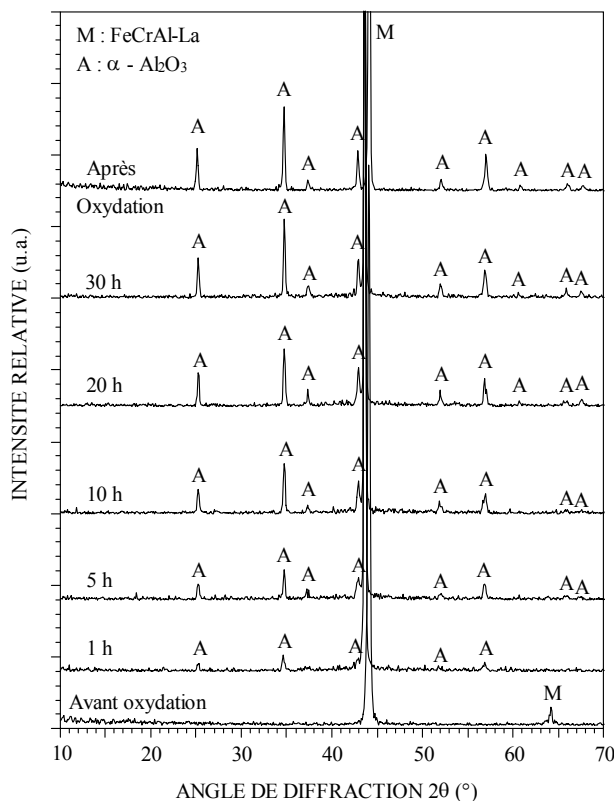
La *figure IV-7* présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons : FeCrAl modèle, sgLa.ssre, sgLa.re600, sgLa.re800 et sgLa.re1000, qui ont été oxydés durant 50 cycles thermiques à 1100°C. La vue des surfaces de ces échantillons est présentée sur la *figure IV-3*. Cette analyse montre que la surface externe de ces échantillons se compose d'alumine- $\alpha$  et de chromine (JCPDS 38-1479). Toutefois, la proportion relative entre les pics de chromine et d'alumine - $\alpha$  des échantillons est différente. En confrontant ce phénomène avec les résultats des cyclages thermiques réalisés sur les mêmes échantillons, nous remarquons que plus un échantillon perd de masse, plus la proportion de la chromine sur la surface augmente.



**Figure IV-7 :** Analyse par DRX après 50 cycles thermiques d'oxydation (20 + 4h) à 1100°C sur le FeCrAl modèle en présence de lanthane.

### D.3. DRX *in situ* et DRX sous faible angle d'incidence sur l'alliage FeCrAl-La

#### D.3.1. *DRX in situ* sur l'échantillon FeCrAl-La

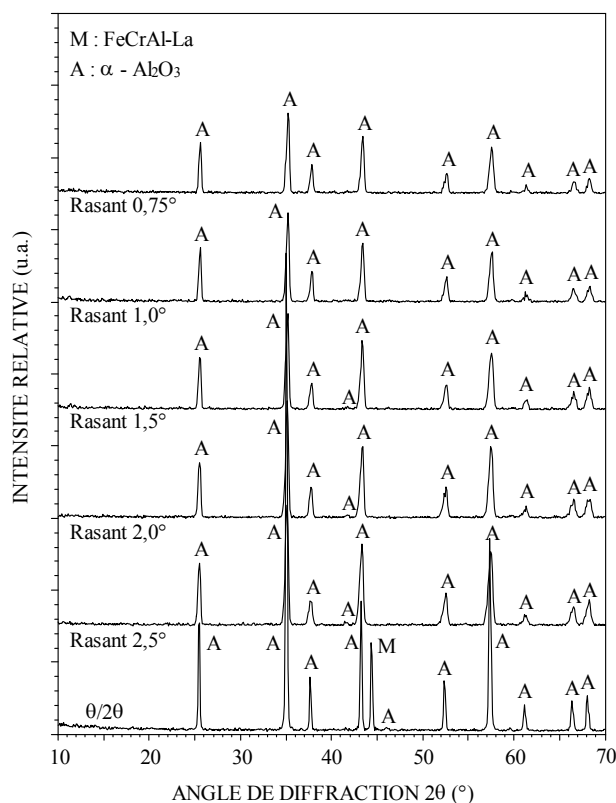


**Figure IV-8 :** Diffractogrammes obtenus lors de l'oxydation de l'échantillon FeCrAl-La, oxydé à 1100°C, sous air.

La *figure IV-8* représentent les diffractogrammes obtenus *in situ* lors de l'oxydation de l'alliage FeCrAl-La à 1100°C. Ils révèlent la présence d'un seul oxyde,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS 46-1212). Durant les 30 heures de l'oxydation, nous n'observons aucun oxyde contenant de lanthane.

#### D.3.2. *DRX sous faible angle d'incidence effectuée sur l'échantillon FeCrAl-La*

La *figure IV-9* représente les diffractogrammes obtenus par DRX sous faible angle d'incidence sur l'échantillon FeCrAl-La oxydé à 1100°C, après 150 heures. Ils montrent uniquement la présence de l'alumine- $\alpha$ .



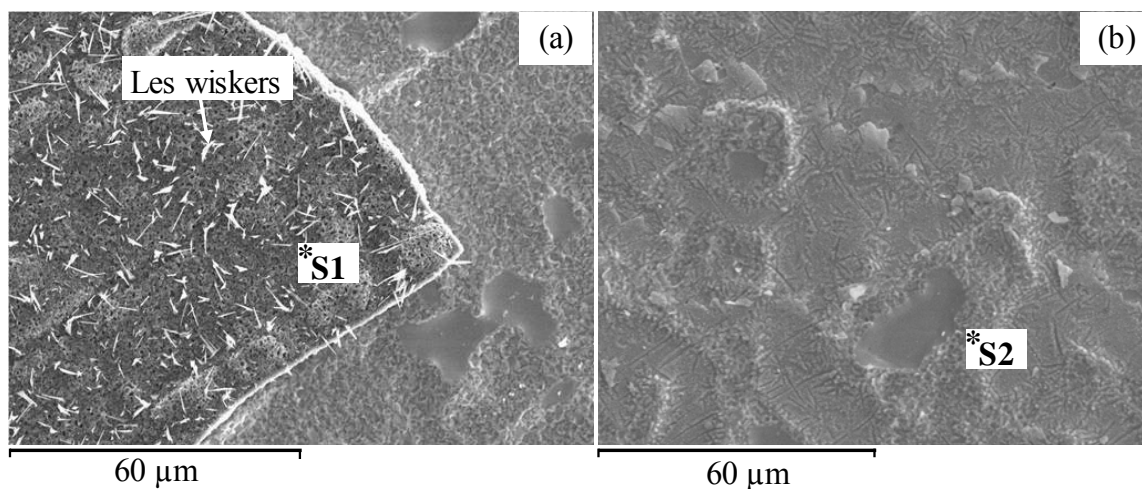
**Figure IV-9 :** Diffractogrammes obtenus par DRX sous faible angle d'incidence sur l'échantillon FeCrAl-La à 1100°C, oxydé sous air après 150 heures d'oxydation.

## **E. Morphologie de la surface des couches d'oxyde**

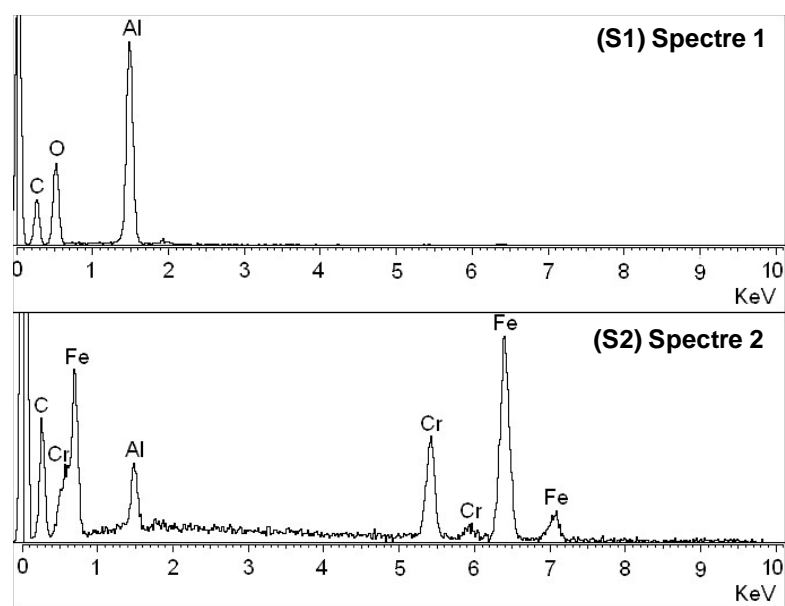
### **E.1. Morphologie de l'échantillon FeCrAl modèle**

La morphologie de la surface de l'alliage FeCrAl modèle oxydé est présentée sur la *figure IV-10*. L'analyse EDS montre qu'il y a uniquement de l'alumine sur la surface de la couche d'oxyde, *figure IV-11 spectre1*. A l'interface gaz/oxyde, il existe des whiskers qui sont attribués à l'alumine- $\theta$  [Chevalier 04 (1), Saito 93]. Sur la surface de l'échantillon, il y a un grand nombre de régions où la couche d'oxyde s'est décollée, cela traduit une mauvaise adhérence de la couche d'oxyde. L'analyse EDS sur la surface du substrat découvert détecte tous les éléments de l'alliage : Fe, Cr, Al, *figure IV-11 spectre2*. La surface découverte du substrat se compose de régions lisses qui alternent avec les régions rugueuses.





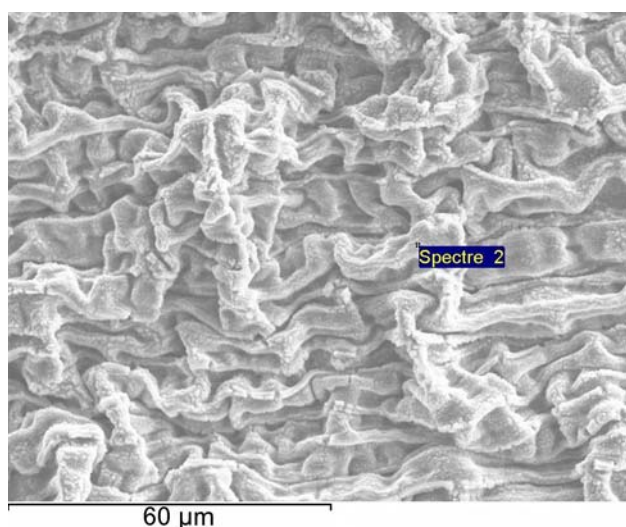
**Figure IV-10 :** Micrographie de la surface obtenue sur le FeCrAl modèle, oxydé 150h à 1100°C sous air ; (a) une partie de la couche d'oxyde restante et (b) le substrat découvert.



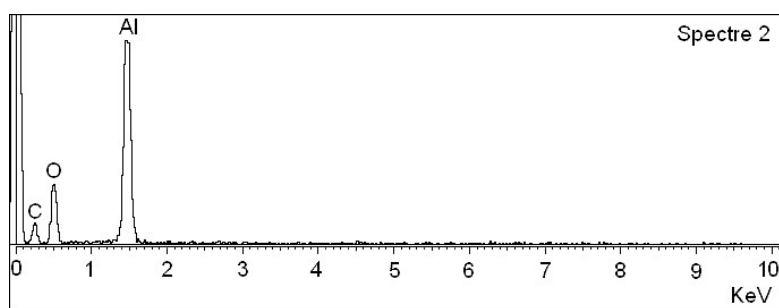
**Figure IV-11 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon FeCrAl modèle, oxydé 150h à 1100°C sous air.

## E.2. Morphologies de l'échantillon recouvert d'un dépôt sol gel de Lanthane

### *Morphologie de l'échantillon sgLa.ssre, oxydé à 1100°C*

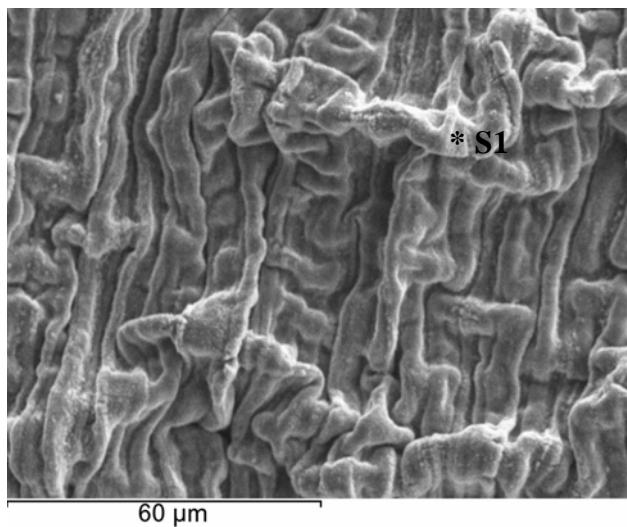


**Figure IV-12 :** Micrographie de surface obtenue sur l'échantillon sgLa.ssre, oxydé 150h à 1100°C sous air.

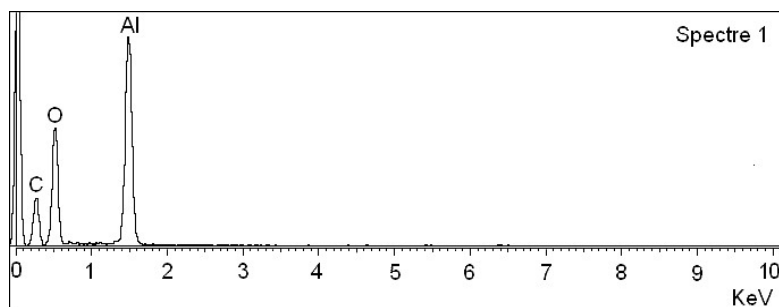


**Figure IV-13 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgLa.ssre, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

La *figure IV-12* montre la surface observée après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.ssre à 1100°C, pendant 150h. La couche d'oxyde est très convolutive. L'analyse EDS sur la surface des échantillons ne montrent pas la présence de lanthane. Il n'y a pas de whiskers d'alumine développés sur la surface de la couche (*figure IV-13*).

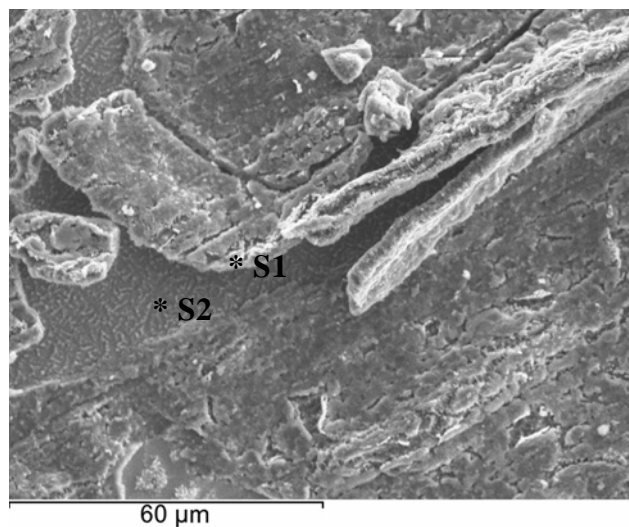
**Morphologie de l'échantillon sgLa.re600, oxydés à 1100°C**

**Figure IV-14 :** Micrographie de surface obtenue sur l'échantillon sgLa.re600, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

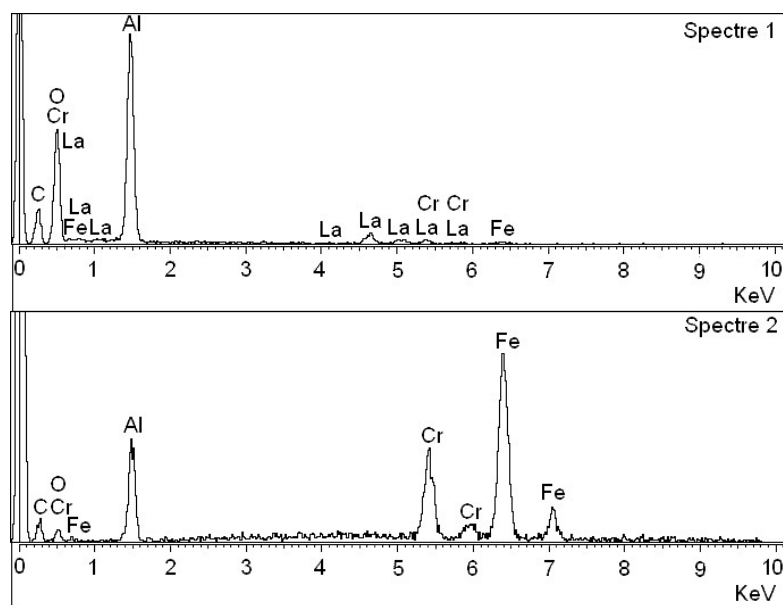


**Figure IV-15 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgLa.re600, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

La *figure IV-14* montre la surface observée après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.re600 à 1100°C, pendant 150h. Tout comme dans le cas de l'échantillon sgLa.ssre, la couche d'oxyde développée sur l'échantillon sgLa.re600 est très convolutive. Les analyses EDS sur la surface de l'échantillon ne montrent pas la présence de lanthane. Il n'y a pas de whiskers d'alumine sur la surface de la couche (*figure IV-15*). Nous notons que, dans la couche convolutive, les rides de la couche s'alignent et sont parallèles aux traces de polissage.

**Morphologie de l'échantillon sgLa.re800, oxydé à 1100°C**

**Figure IV-16 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgLa.re800, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

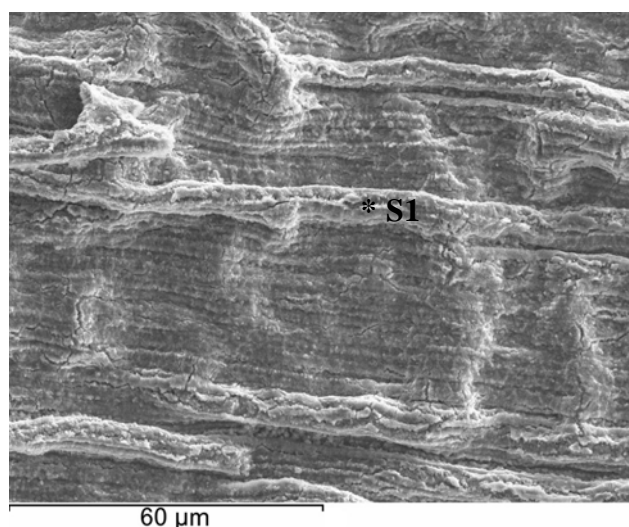


**Figure IV-17 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgLa.re800, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

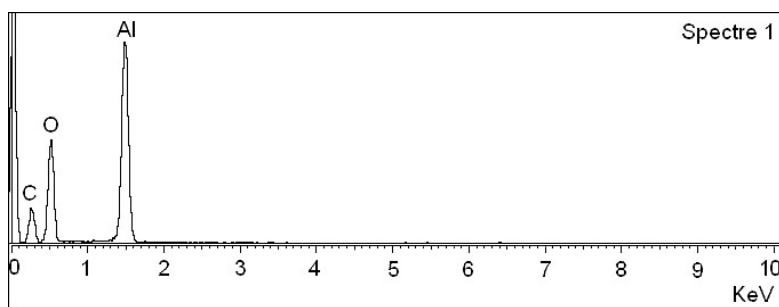
La *figure IV-16* montre la surface observée après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.re800 à 1100°C, pendant 150h. Le niveau de convolution de la couche d'oxyde est ici moins important que dans le cas des couches obtenues sur des échantillons sgLa.ssre et

sgLa.re600. Sur la surface de cet échantillon, nous observons une fissuration de la couche. L'analyse EDS effectuée sur le bord d'un morceau de la couche fracturé montre la présence de lanthane (*figure IV-17 spectre1*). L'analyse EDS des zones décollées montre la présence des éléments composant l'alliage : Fe, Cr et Al (*figure IV-17 spectre2*).

**Morphologie de l'échantillon sgLa.re1000, oxydé à 1100°C**



**Figure IV-18 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgLa.re1000, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

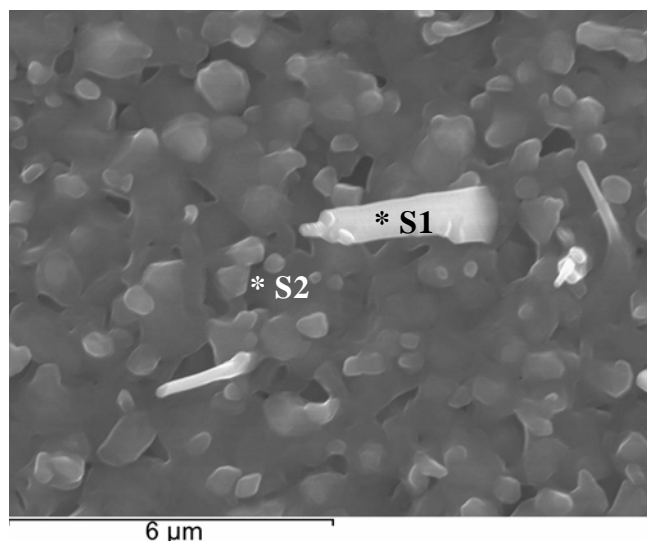


**Figure IV-19 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgLa.re1000, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

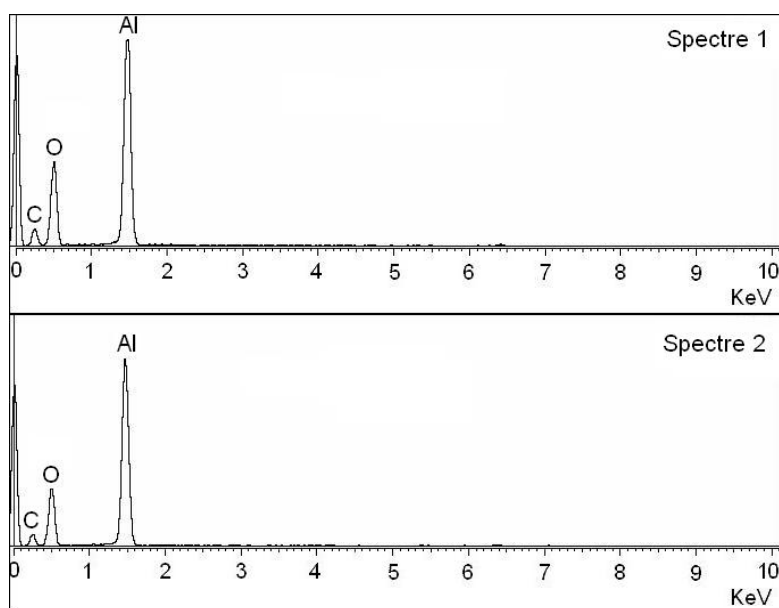
La *figure IV-18* montre la surface observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgLa.re1000 à 1100°C, pendant 150h. Comme dans le cas de l'échantillon sgLa.re800, la couche développée sur l'échantillon sgLa.re1000 présente peu de convolutions. Les rides de l'oxyde

s'alignent sur les traces de polissage à la surface des échantillons. L'analyse EDS sur la surface de l'échantillon ne montrent pas la présence de lanthane (*figure IV-19*). Il n'y a pas de whiskers d'alumine sur la surface de la couche.

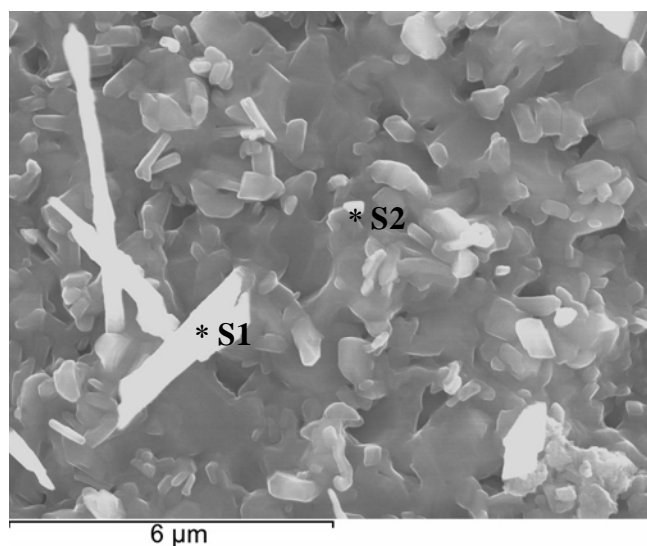
### E.3. Morphologie de l'échantillon FeCrAl-La



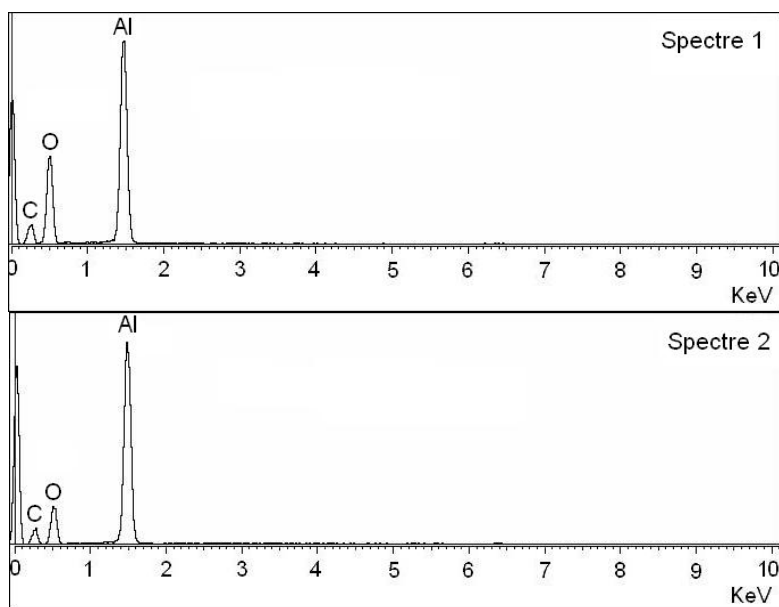
**Figure IV-20 :** Micrographie de surface obtenue sur l'échantillon FeCrAl-La, oxydé 2 mois à 1100°C, sous air.



**Figure IV-21 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon FeCrAl-La, oxydé 2 mois à 1100°C, sous air.



**Figure IV-22 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon FeCrAl-La, oxydé 4 mois à 1100°C, sous air.



**Figure IV-23 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon FeCrAl-La, oxydé 4 mois à 1100°C, sous air.

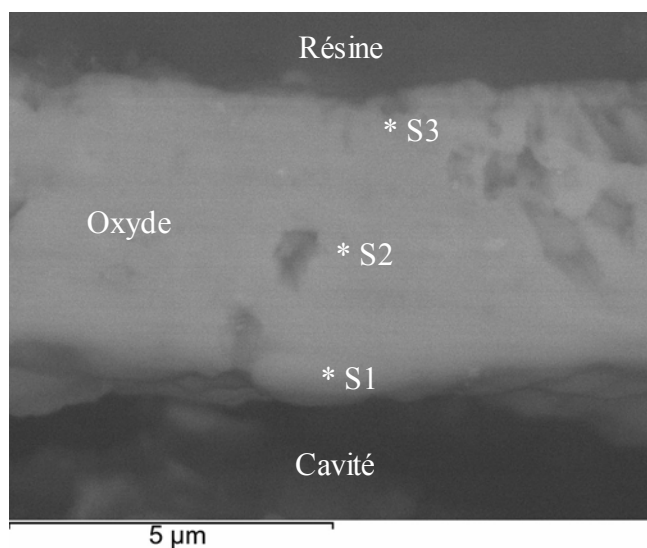
Les figures IV-20 et IV-22 représentent les micrographies des surfaces obtenues sur l'échantillon FeCrAl-La, oxydé pendant les durées de 2 mois et 4 mois à 1100°C sous air.

Les couches d'oxyde développées sur l'alliage FeCrAl-La après 2 mois et 4 mois ne présentent pas de décollement après refroidissement. La surface des couches est plane avec une structure

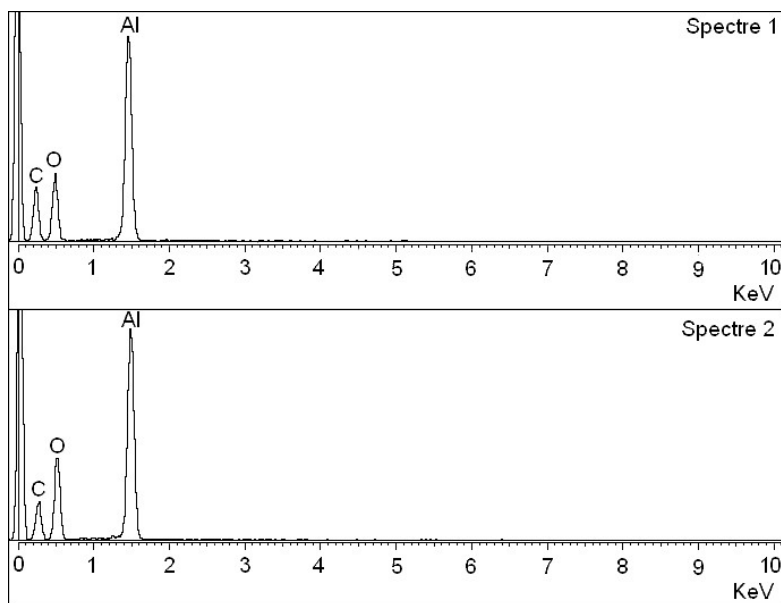
alvéolée, sur l'interface oxyde/gaz, on observe les whiskers d'alumine avec une densité plus faible que celle observée dans le cas de l'alliage FeCrAl modèle. Les analyses EDS (*figure IV-21 et IV-23*) ne montrent pas la présence de lanthane.

## D. Coupe transversale des couches d'oxyde

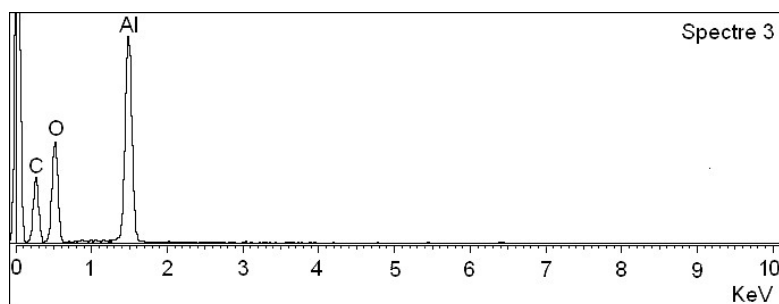
### F.1. Coupe transversale de l'échantillon FeCrAl modèle



**Figure IV-24 :** La coupe transversale observée après oxydation isotherme sur le FeCrAl modèle oxydé sous air, pendant 150h, à 1100°C.





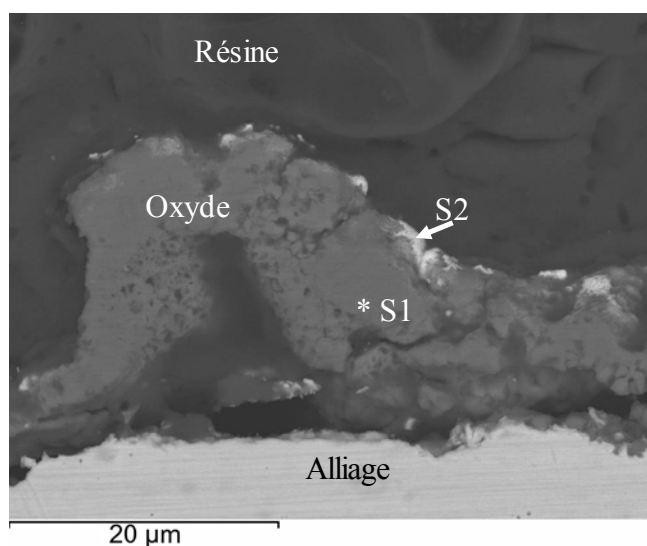


**Figure IV-25 :** Analyses EDS de la couche formée sur l'échantillon FeCrAl modèle oxydé sous air, pendant 150h, à 1100°C.

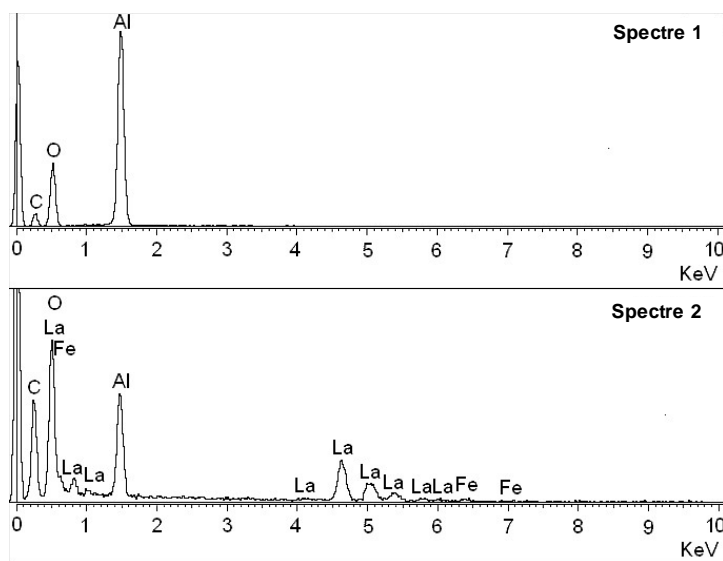
La *figure IV-24* montre la coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl modèle à 1100°C, pendant 150h. La couche d'oxyde possède une épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$ , et la plupart de la couche est décollée du substrat. Les analyses EDS des parties externe, interne et centrale de la couche montrent que la couche d'oxyde est composée uniquement de l'alumine, *figure F.25*.

## F.2. Coupes transversales des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de Lanthane

### *Coupe transversale de l'échantillon sgLa.ssre, oxydé à 1100°C*



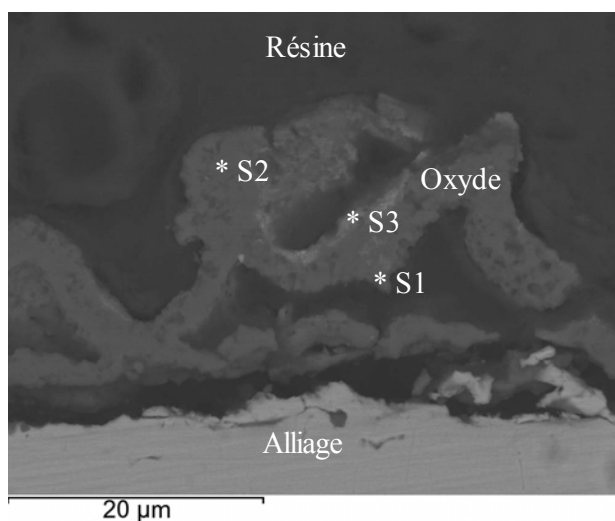
**Figure IV-26 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgLa.ssre, à 1100°C, sous air, pendant 150h.



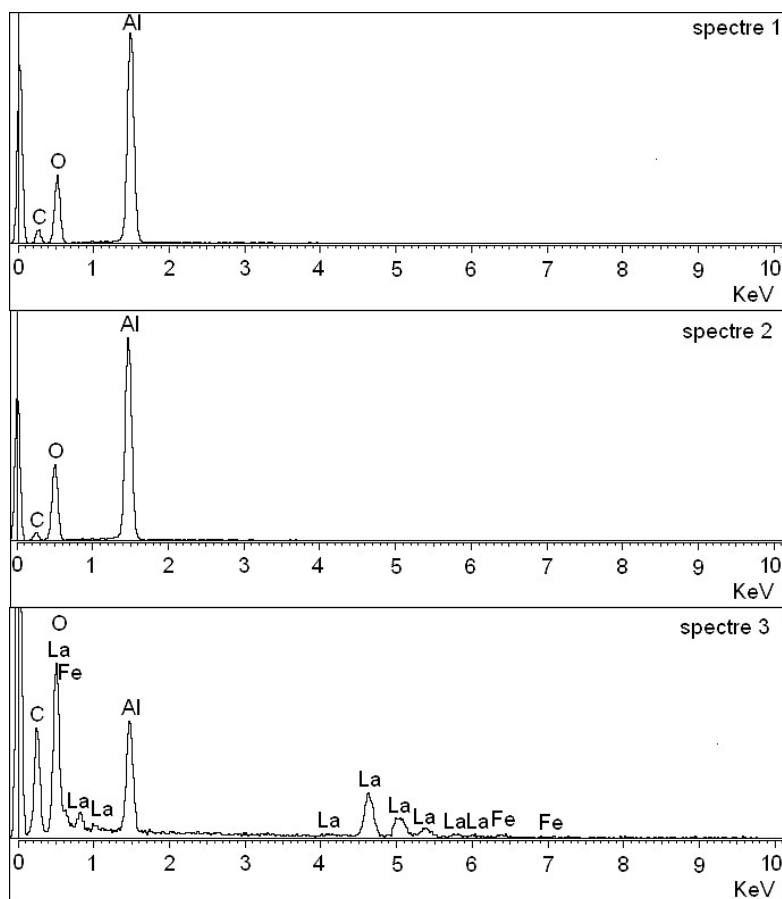
**Figure IV-27 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgLa.ssre oxydé 150h, à 1100°C.

La *figure IV-26* montre la coupe transversale observée après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.ssre à 1100°C, pendant 150h. La couche d'oxyde développée sur cet échantillon est très convolutive. Il est alors assez difficile d'identifier la couche qui est décollée du substrat. Les analyses EDS montrent que le lanthane est très présent à l'interface externe de la couche, *figure IV-27*.

***Coupe transversale de l'échantillon sgLa.re600, oxydés à 1100°C***

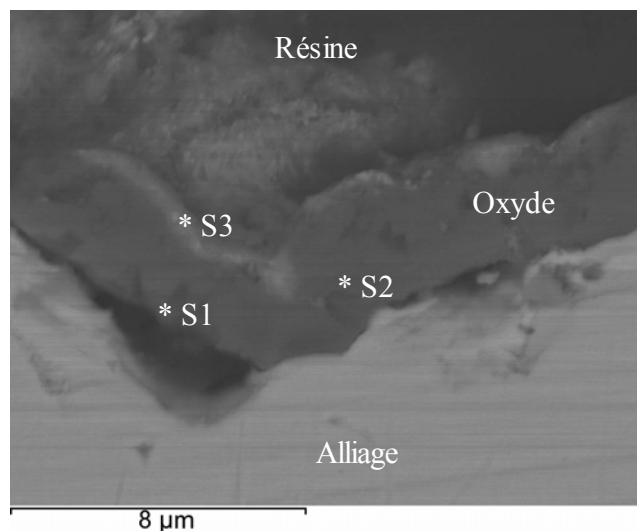


**Figure IV-28 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.re600 oxydé à 1100°C, sous air, pendant 150h.

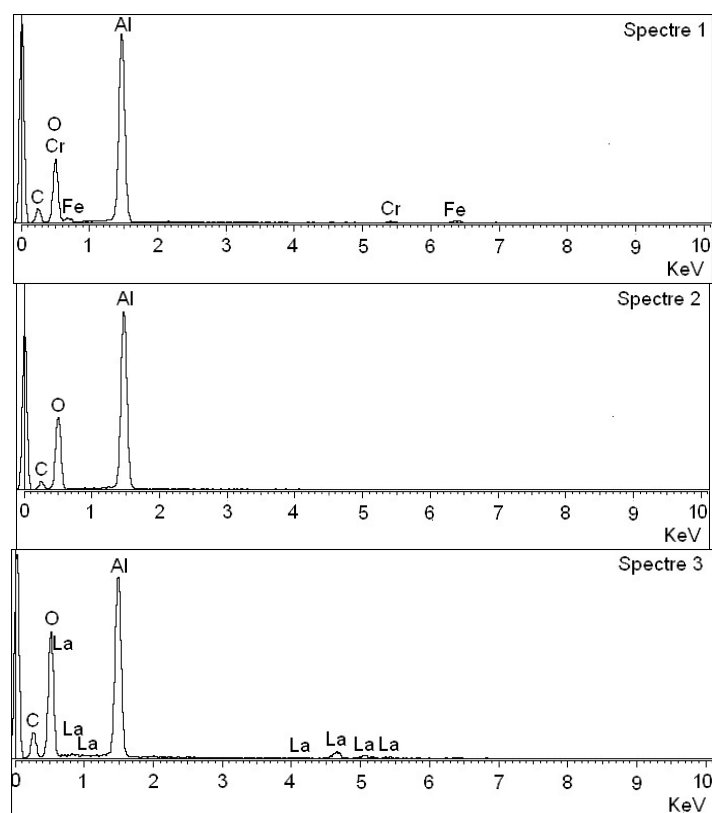


**Figure IV-29 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgLa.re600 oxydé 150h à 1100°C.

La *figure IV-28* montre la coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgLa.re600 à 1100°C, pendant 150h. Tout comme dans le cas de l'échantillon sgLa.ssre, la couche d'oxyde développée sur cet échantillon est très convolutive et très décollée du substrat. Les analyses EDS montrent que le lanthane est présent à l'interface externe de la couche, *figure IV-29*.

*Coupe transversale de l'échantillon sgLa.re800, oxydé à 1100°C*

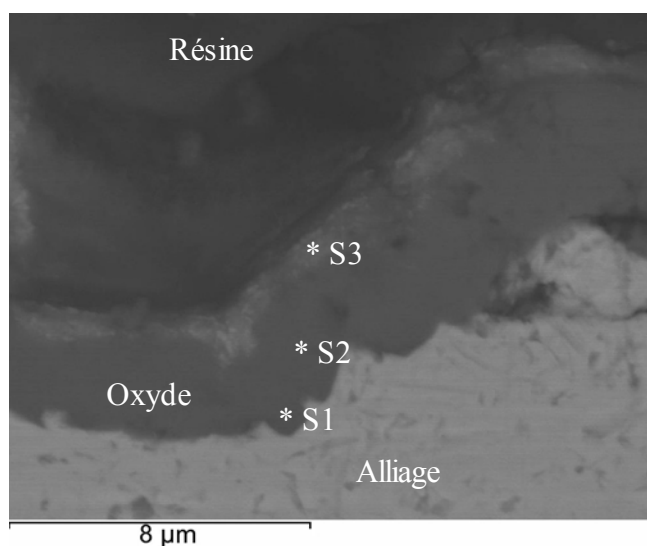
**Figure IV-30 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.re800 oxydé à 1100°C, sous air, pendant 150h.



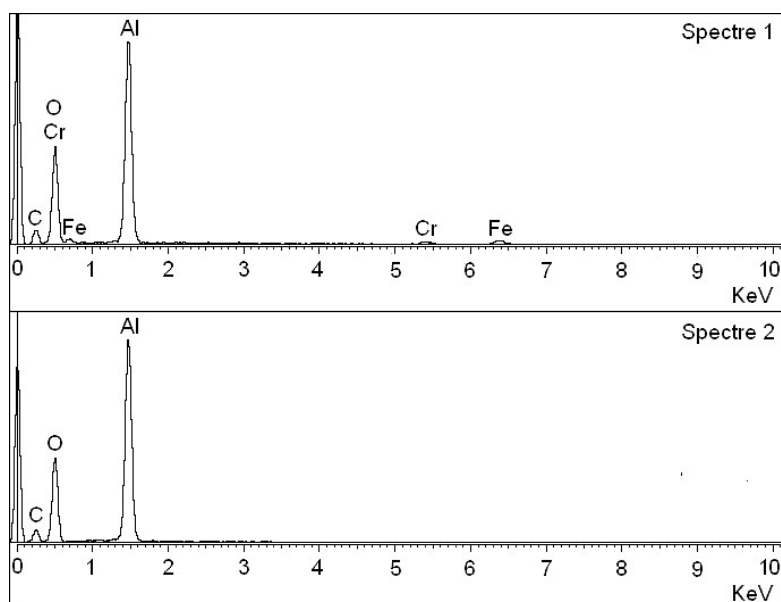
**Figure IV-31 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgLa.re800 oxydé 150h, à 1100°C.

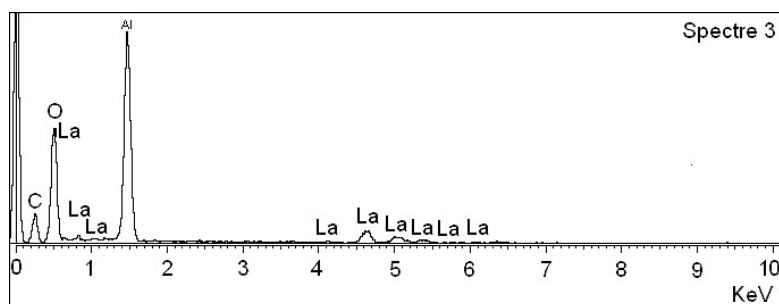
La *figure IV-30* montre la coupe transversale après oxydation isotherme de l'échantillon sgLa.re800 à 1100°C, pendant 150h. Dans le cas de cet échantillon, la couche est moins convolutive et plus adhérente que celle observée dans le cas des échantillons : sgLa.ssre et sgLa.re600. L'analyse EDS montre que le lanthane se localise à l'interface externe de la couche, *figure IV-32*. L'épaisseur de la couche est assez uniforme, et est de l'ordre de 3 à 4 µm.

***Coupe transversale de l'échantillon sgLa.re1000, oxydés à 1100°C***



**Figure IV-32 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.re1000 oxydé à 1100°C, sous air, pendant 150h.

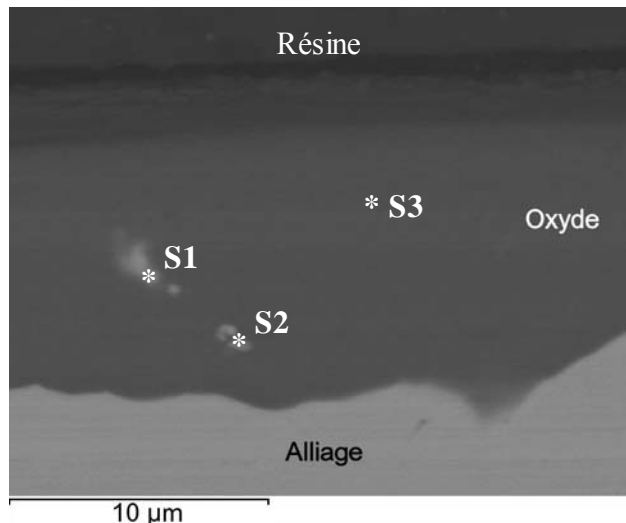




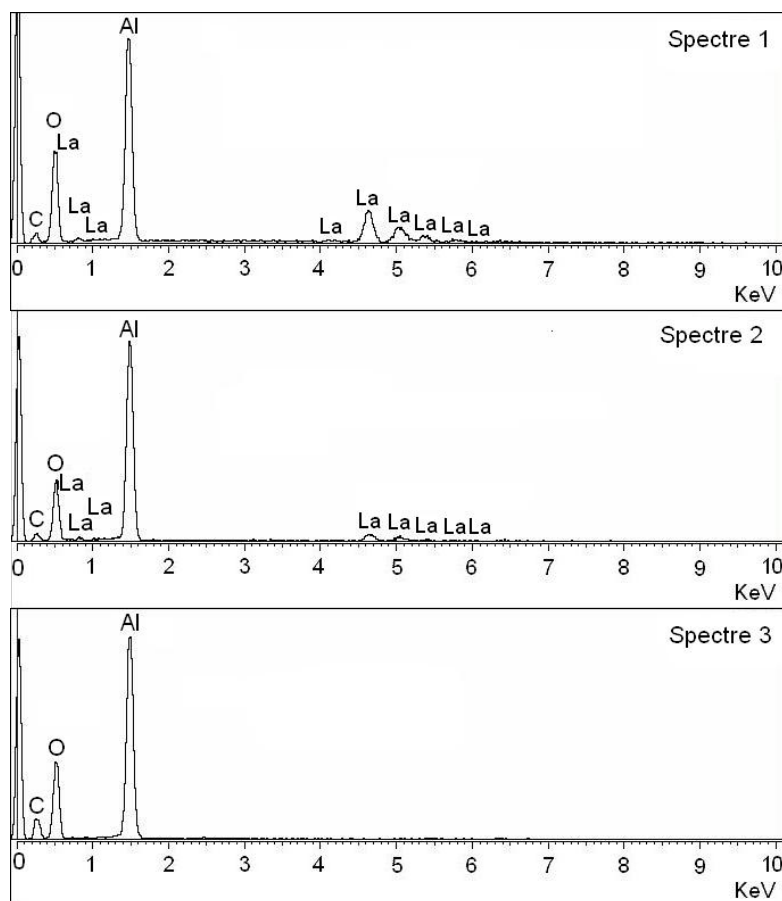
**Figure IV-33 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgLa.re1000 oxydé 150h à 1100°C.

La *figure IV-32* montre la coupe transversale obtenue après oxydation isotherme sur l'échantillon sgLa.re1000 à 1100°C, pendant 150h. Tout comme dans le cas de l'échantillon sgLa.re800, la couche est moins convolutive et plus adhérente. L'analyse EDS montre que le lanthane se localise à l'interface externe de la couche, *figure IV-33*. L'épaisseur de la couche est de l'ordre de 2,5 à 3,5  $\mu\text{m}$ .

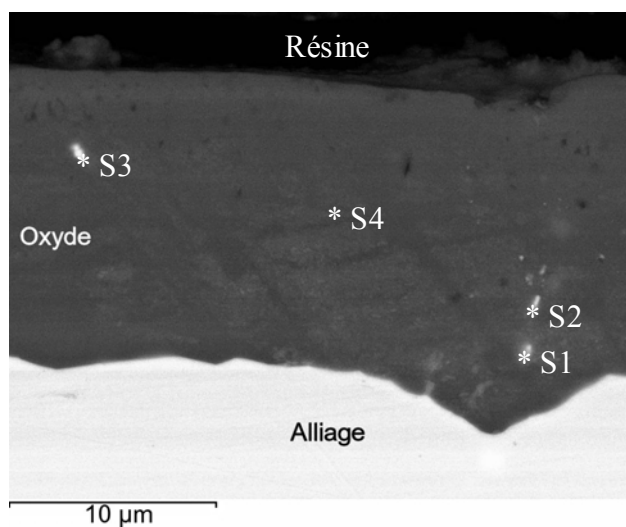
### F.3. Coupes transversales des échantillons FeCrAl-La oxydés 2 et 4 mois



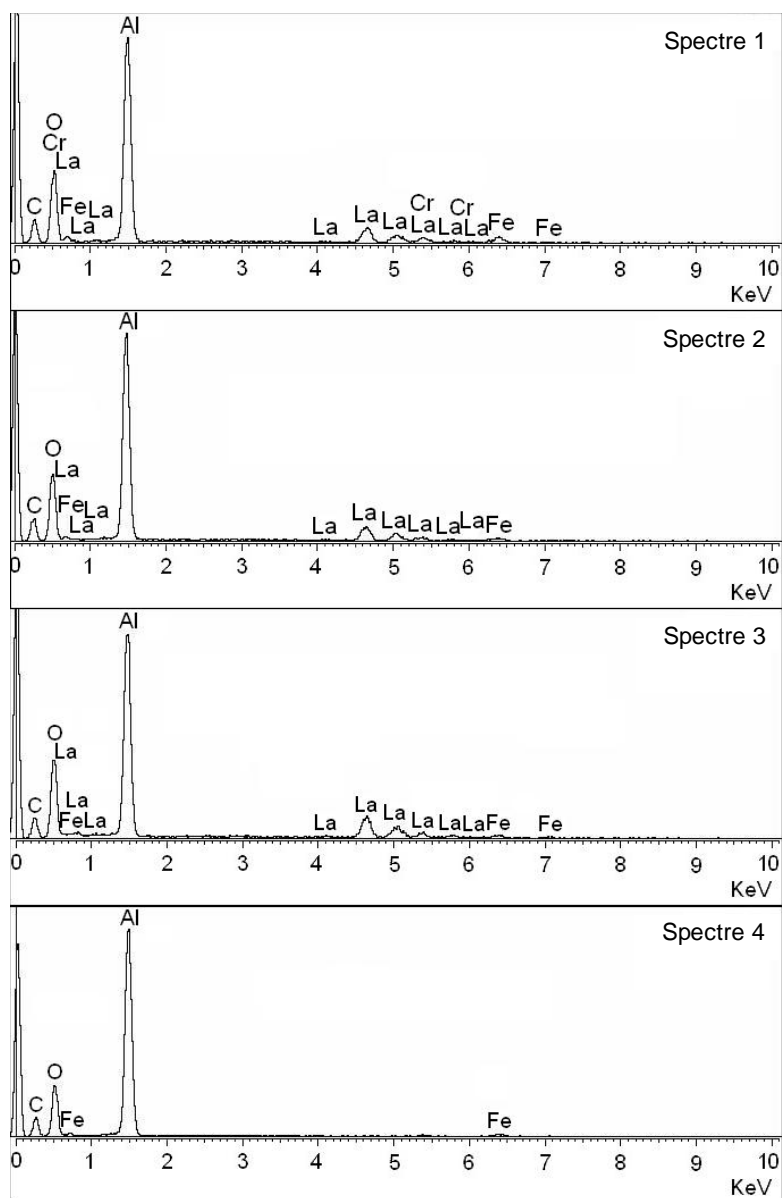
**Figure IV-34 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon FeCrAl-La à 1100°C, sous air, pendant 2 mois.



**Figure IV-35 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon FeCrAl-La à 1100°C, sous air, pendant 2 mois.



**Figure IV-36 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon FeCrAl-La, oxydé à 1100°C, sous air, pendant 4 mois.



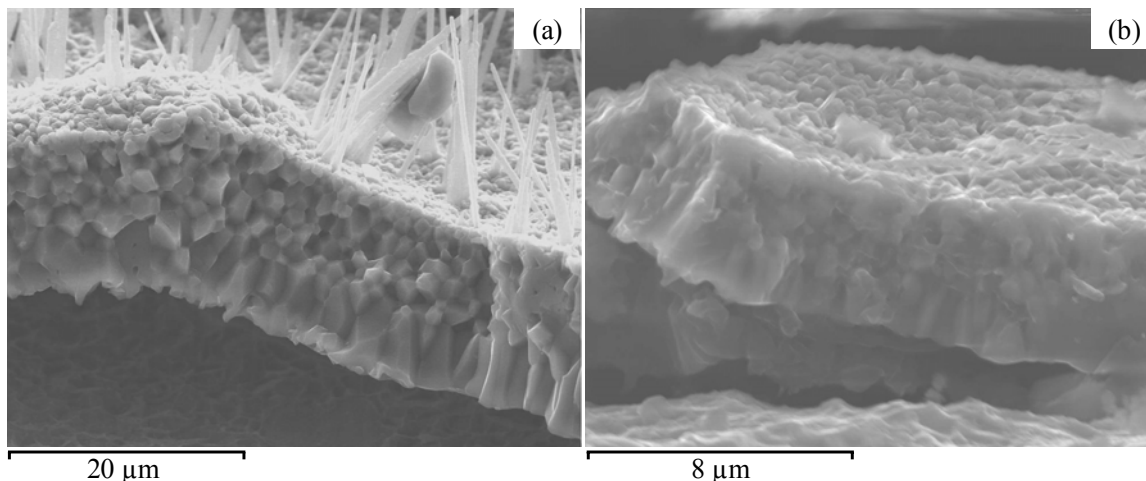
**Figure IV-37 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon FeCrAl-La oxydé à 1100°C, sous air, pendant 4 mois.

Les *figures IV-34 et IV-36* représentent respectivement les coupes transversales observées sur l'échantillon FeCrAl-La, oxydé à 1100°C pendant les durées de 2 mois et 4 mois sous air. Dans les deux cas, les couches d'oxyde sont très adhérentes, il n'y a aucune cavité observée à l'interface métal/oxyde. La couche d'oxyde est plane et ne présente pas de convolutions. Les analyses EDS permettent de trouver que les zones riches en lanthane sont réparties à différents niveaux à l'intérieur de la couche d'oxyde, *figures IV-35 et IV-37*. On ne note pas d'accumulation particulière du lanthane à proximité des interfaces.



## E. Morphologie des Fractographies des couches d'oxyde

### G.1. Morphologie des fractographies de l'oxyde formé sur l'échantillon FeCrAl modèle

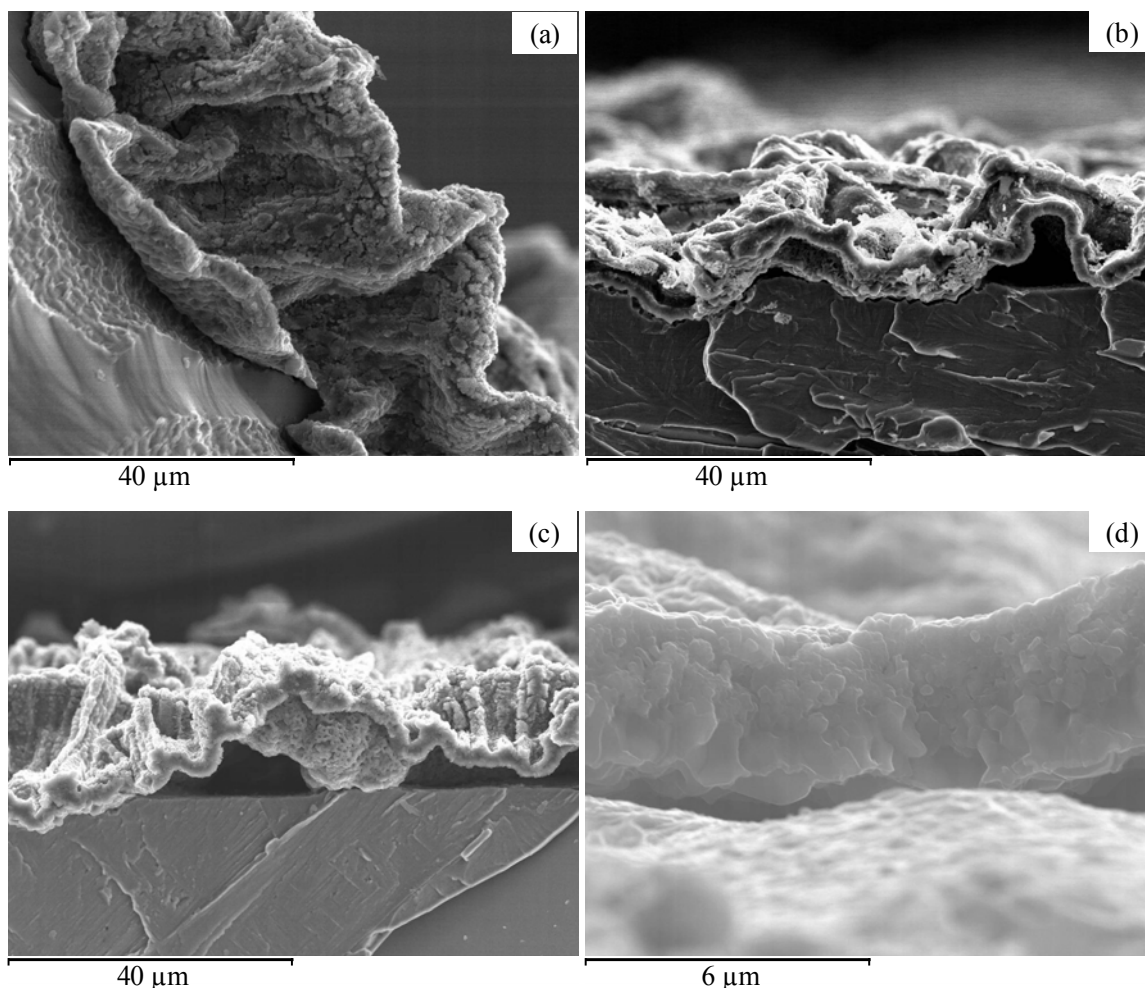


**Figure IV-38 :** Fractographie obtenue sur la sur le FeCrAl modèle oxydé à 1100°C sous air, pendant 2000h (a) et pendant 150h (b).

La *figure IV-38(a)* montrent la fractographie des couches d'oxyde formées à 1100°C pendant 2000h sur le FeCrAl modèle. Après 2000h d'oxydation, la couche d'oxyde a une épaisseur d'environ 14,5  $\mu\text{m}$ . Elle est constituée d'une couche externe de grains équiaxes occupant la moitié de l'épaisseur totale, et d'une couche interne composée de grains colonnaires. La *figure IV-38(b)* montre la fractographie de la couche d'oxyde formée sur le FeCrAl modèle à 1100°C pendant 150h. La couche d'oxyde a une épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$ . La couche de grains équiaxes occupe la moitié de l'épaisseur. Donc, nous trouvons que, dans les 2 cas d'oxydation du FeCrAl modèle pendant 2000 heures et 150 heures, la couche de grains équiaxes occupe le moitié de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La couche s'épaissit au cours du temps sans modification de la proportion des deux sous couches.

## G.2. Morphologie des fractographies des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de Lanthane

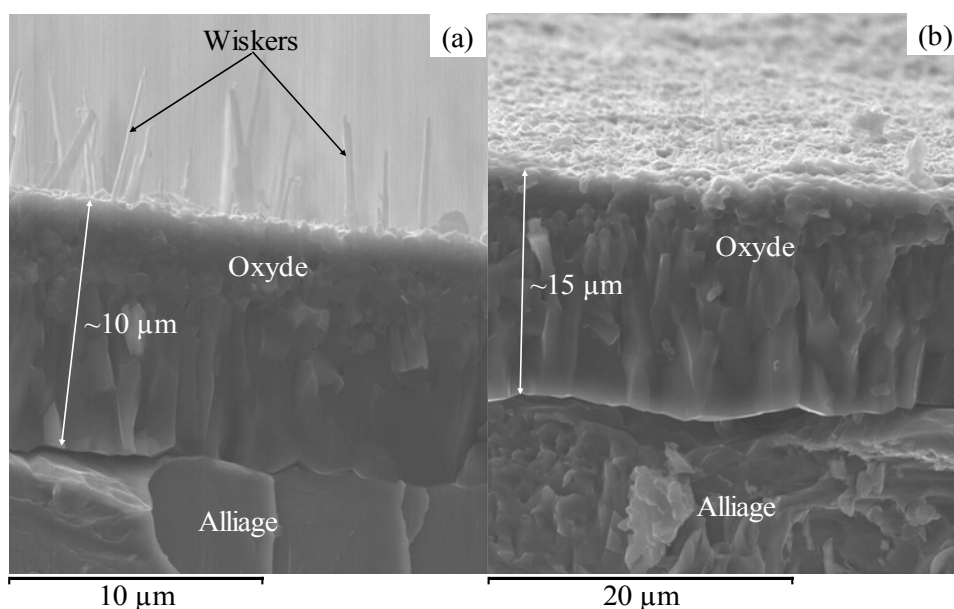
La figure IV-39 présente les fractographies des échantillons recouvert d'un dépôt sol gel de lanthane. Les couches d'oxyde sont convolutées et très peu adhérentes. Dans le cas de l'échantillon sgLa.ssre, *figure IV-39(a)* la surface découverte du substrat métallique montre des régions lisses qui alternent avec des régions rugueuses. Les régions rugueuses montrent de petites indentations dont la taille correspond avec la taille des grains d'oxyde qui émergent de la face interne de la couche d'oxyde. Nous observons également ce phénomène dans le cas du FeCrAl modèle. La couche développée sur l'échantillon sgLa.re1000 a une épaisseur d'environ 3,5  $\mu\text{m}$ , les grains équiaxes occupent la majeure partie de l'épaisseur de la couche.



**Figure IV-39** : Fractographies observées après oxydation isotherme des échantillons : (a) sgLa.ssre; (b) sgLa.re600 ; (c) sgLa.re800 ; (d) sgLa.re1000 à 1100°C, sous air, pendant 150h.

### G.3. Morphologie des fractographies de l'échantillon contenant le lanthane dans la masse

Les figures IV-40(a) et IV-40(b) montrent les fractographies des couches d'oxyde formées à 1100°C pendant 2 mois et 4 mois sur le FeCrAl-La. Pour l'échantillon FeCrAl-La oxydé pendant 2 mois, la couche d'oxyde a une épaisseur totale de 10  $\mu\text{m}$  dont 3  $\mu\text{m}$  de grains équiaxes et 7  $\mu\text{m}$  de grains colonnaires. L'échantillon FeCrAl-La oxydé pendant 4 mois révèle que la couche d'oxyde a une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$  qui se compose de 3  $\mu\text{m}$  de grains équiaxes et 12  $\mu\text{m}$  de grains colonnaires. Dans les 2 cas, la couche externe de grains équiaxes a une épaisseur constante. Au cours du temps c'est l'épaisseur de la couche de grains colonnaires qui augmente.



**Figure IV-40 :** Fractographies observées après oxydation isotherme du FeCrAl-La oxydé à 1100°C, sous air, pendant (a) 2 mois ; (b) 4 mois.

La couche d'oxyde développée sur FeCrAl-La montre une bonne adhérence, une structure plus colonnaire que celle obtenue dans le cas du FeCrAl modèle et une interface oxyde/métal plane. Cela montre que l'addition du lanthane dans la masse de l'alliage FeCrAl a pour effet de modifier le mode de diffusion des espèces formant la couche d'oxyde.

## **F. Résumé des résultats**

### **H.1. Echantillon FeCrAl modèle**

Pour l'alliage FeCrAl modèle nous avons obtenu les résultats suivants :

- La couche d'oxyde qui se forme à 1100°C est composée de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Après 150h d'oxydation, la couche a une épaisseur de l'ordre de 4 à 5  $\mu\text{m}$ . Après 2000h d'oxydation, la couche une épaisseur d'environ de 14,5  $\mu\text{m}$ . La couche d'alumine est peu adhérente et présente très peu de circonvolutions.
- Les whiskers d'alumine sont visibles sur la surface externe de la couche après les deux durées d'oxydation : 150h et 2000h. Bien que l'analyse par DRX ne puisse pas le détecter, les whiskers sont probablement constitués d'alumine de transition.
- Les fractographies des couches formées après 150h et 2000h d'oxydation montrent la présence d'une couche externe de grains équiaxes. La couche interne est formée de grains colonnaires sur la moitié de l'épaisseur quel que soit la durée d'oxydation.
- La surface du substrat métallique découvert se compose des régions lisses qui correspondent à des zones où l'alumine s'est décollée au cours de l'oxydation. Elles alternent avec les régions rugueuses qui étaient en contact avec la couche d'alumine jusqu'au refroidissement.

### **H.2. Echantillons recouverts des dépôts sol gel de lanthane**

Pour l'alliage FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel de lanthane, les analyses : nous donnent les résultats suivants :

Le dépôt sol gel de lanthane a pour effet d'améliorer légèrement l'adhérence de la couche d'oxyde. Cette amélioration va augmenter considérablement lorsque l'échantillon revêtu à subir un processus de recuit sous argon à une température appropriée (1000°C).

1. Les recuits sous argon réalisés aux températures de 600, 800, 1000°C ont toujours pour effet d'augmenter la vitesse d'oxydation.
2. Les oxydes contenant le lanthane, se formant au cours du recuit et pendant l'oxydation des échantillons, sont récapitulés dans le *tableau IV-4*:

	sgLa.ssre	Sgla.re600	sgLa.re800	sgLa.re1000
Avant oxydation (0h)	néant	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub>
1h	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub>
2h	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub>
3h	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub>
4h	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub>
30h	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub>
150h	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>	LaAlO <sub>3</sub> LaAl <sub>11</sub> O <sub>18</sub>

**Tableau IV-4 :** Nature des oxydes, contenant le lanthane, détectés sur la surface des échantillons après recuit sous argon ou au cours de l'oxydation.

Nous avons trouvé que plus la température de **recuit sous argon** est élevée, plus la disparition de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est rapide et plus la quantité de LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> qui se forme est faible.

La présence de **LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>** **ne semble pas être souhaitable** pour le maintien d'une bonne adhérence de la couche d'alumine.

**Par contre quand LaAlO<sub>3</sub> est seul présent dans la couche d'oxyde, les propriétés d'adhérence sont renforcées.**

- Après oxydation, **le lanthane** est surtout **présent à l'interface externe** de la couche d'oxyde.

Il n'y a jamais de whiskers d'alumine sur la surface des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de lanthane. **La contribution de la diffusion cationique externe doit être plus faible que sur le FeCrAl modèle.**

La couche d'oxyde développée sur les échantillons recouverts d'un dépôt sol gel est **généralement très convolutive**, surtout dans le cas des échantillons : sgLa.ssre et sgLa.re600. La plupart des rides de la couche s'alignent parallèlement aux traces de polissage.

Les recuits sous argon, effectués aux températures **de 800 et 1000°C**, ont pour effet de **diminuer le niveau de convolution** de la couche d'alumine.

### **H.3. Echantillon contenant le lanthane dans la masse**

La couche d'oxyde développée sur l'alliage **FeCrAl-La** montre une bonne adhérence. Les fractographies montrent une structure beaucoup plus colonnaire que celle obtenue dans le cas du FeCrAl modèle. L'interface oxyde/métal est plane. Cela montre que l'addition du lanthane dans la masse de l'alliage FeCrAl a pour effet de modifier le mode de diffusion dans la couche d'oxyde en faveur d'une diffusion anionique.

**Influence du dépôt sol gel de  
cérium sur l'oxydation à  
1100°C de l'alliage FeCrAl  
modèle.**

# INFLUENCE D’UN DEPOT SOL GEL DE CERIUM SUR L’OXYDATION A 1100°C DE L’ALLIAGE FeCrAl MODELE

## A. Introduction

Afin de comparer les comportements entre les différents modes de traitement de surface, nous avons testé 5 catégories d’échantillons. Le *tableau V-1* récapitule les symboles attribués à chacun des échantillons.

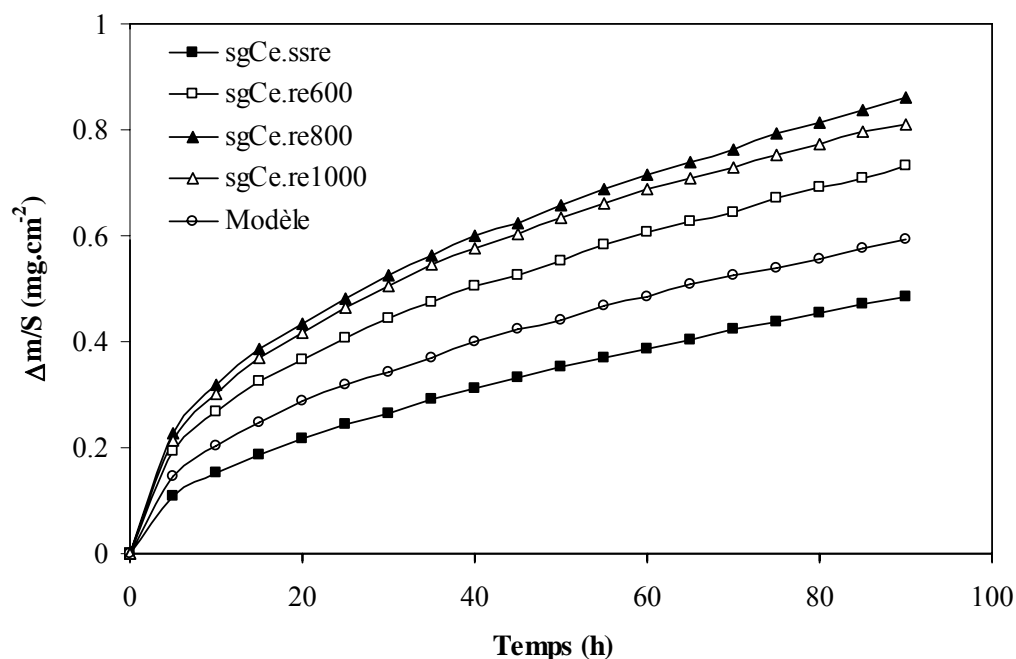
Echantillons	Symboles
FeCrAl modèle	FeCrAl
FeCrAl avec un dépôt sol gel cérium sans recuit	sgCe.ssre
FeCrAl avec un dépôt sol gel cérium recuit à 600°C	sgCe.re600
FeCrAl avec un dépôt sol gel cérium recuit à 800°C	sgCe.re800
FeCrAl avec un dépôt sol gel cérium recuit à 1000°C	sgCe.re1000

**Tableau V-1 :** Symboles attribués aux échantillons étudiés selon leur traitement de surface.

## B. Oxydation isotherme, analyse cinétique

L’analyse thermogravimétrique a été effectuée sur une durée de 90 heures sous air et montre que les courbes suivent toutes un régime parabolique.





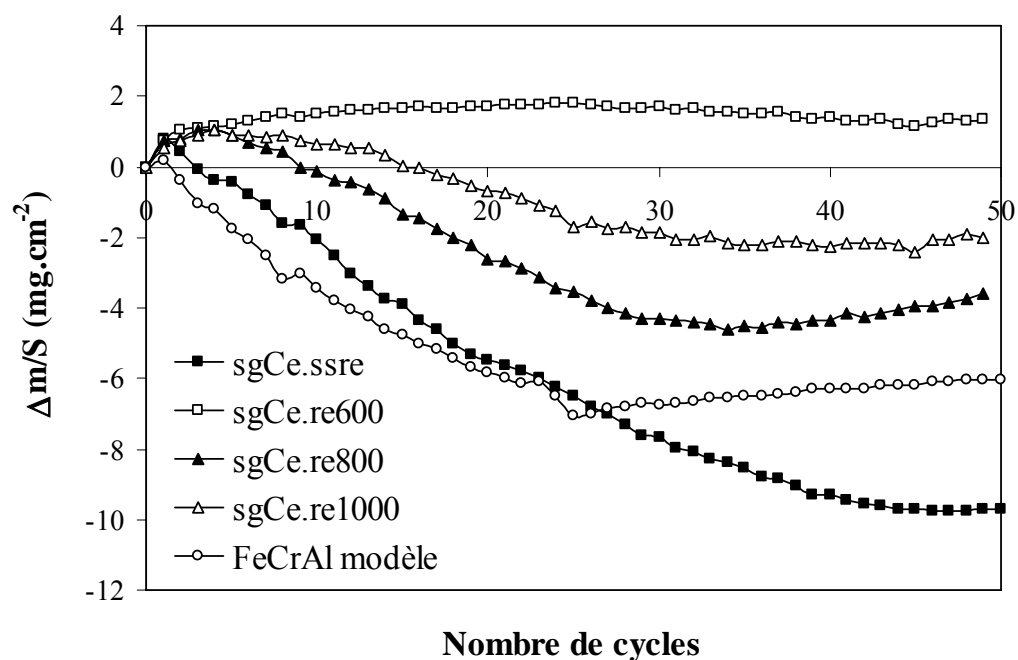
**Figure V-1 :** Courbe de prise de masse du FeCrAl oxydé à 1100°C suivant les différents modes de traitement de surface.

Echantillons	$k_p$ ( $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}$ )
FeCrAl	$1,13.10^{-12}$
sgCe.ssre	$7,51.10^{-13}$
sgCe.re600	$1,66.10^{-12}$
sgCe.re800	$2,27.10^{-12}$
sgCe.re1000	$2,05.10^{-12}$

**Tableau V-2 :** Constantes paraboliques d'oxydation obtenues à 1100°C (après 90 h d'oxydation isotherme sous air).

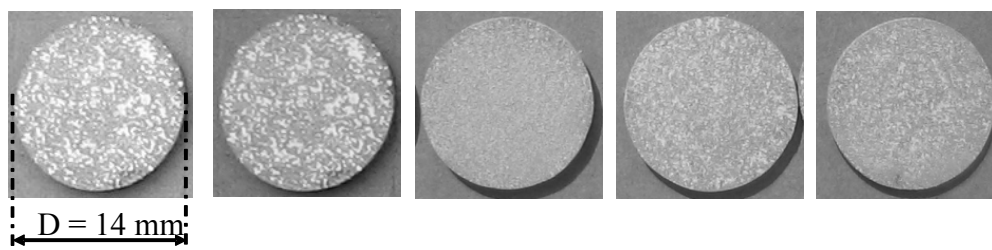
La *Figure V-1* montre les courbes de prise de masse en fonction du temps obtenues lors de l'oxydation isotherme des échantillons : sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000 et FeCrAl. Pour tous les échantillons, les courbes cinétiques se conforment à la loi parabolique. Les valeurs des constantes paraboliques, sont déduites de la pente des droites  $\Delta m/S$  en fonction de  $t_{1/2}$ . Elles sont répertoriées dans le *tableau V-2*. On note que les valeurs de  $k_p$  des échantillons recuits sous argon sont plus importantes que celles des échantillons qui n'ont pas été recuits.

### C. Oxydation cyclique

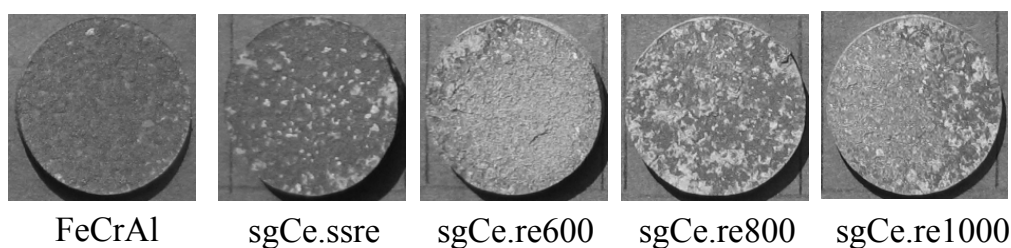


**Figure V-2 :** Cinétiques d'oxydation cyclique à 1100°C : a) variation de masse pour FeCrAl, sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000.

Après 16 cycles thermiques



Après 50 cycles thermiques



**Figure V-3 :** Vues des échantillons obtenus après 16 et 50 cycles à 1100°C.

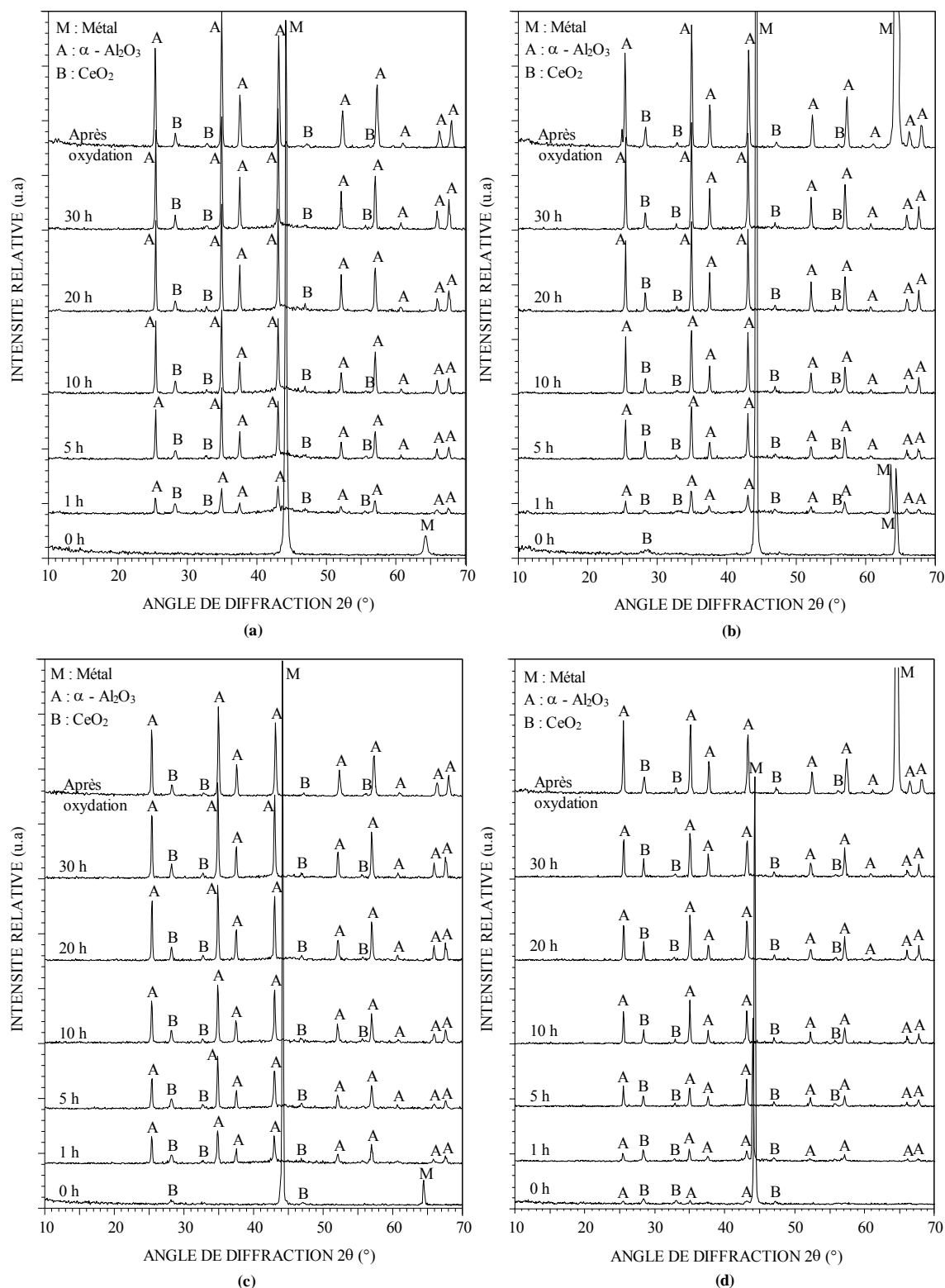
La *figure V-2* présente les courbes de variation de masse en fonction du nombre de cycles thermiques. Les échantillons sgCe.ssre et FeCrAl présentent des décollements de couches dès le début du cyclage. Les échantillons qui ont été recuits présentent de meilleurs comportements, cela montre que les recuits ont un effet bénéfique sur l'adhérence de la couche. Notamment, dans le cas de l'échantillon sgCe.re600, le recuit sous argon à 600°C apporte une amélioration très importante concernant l'adhérence de la couche par rapport aux échantillons recuits à 800 et 1000°C.

La *figure V-3* montre les vues de la surface des échantillons après 16 et 50 cycles thermiques à 1100°C. Après 16 cycles thermiques, les surfaces des échantillons FeCrAl, sgCe.ssre, sgCe.re600 sont de teinte claire dû à la présence des fragments d'alumine. Après 50 cycles thermiques, les surfaces de ces échantillons deviennent sombres à cause des pertes de couche d'alumine à la surface de l'échantillon, alors que les surfaces des échantillons sgCe.re600 et sgCe.re1000 sont plus claires car la perte de l'alumine est plus faible.

## **D. Analyse par diffraction des rayons X**

### **D.1. DRX *in situ* réalisée sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôt sol gel de cérium avec ou sans recuit**

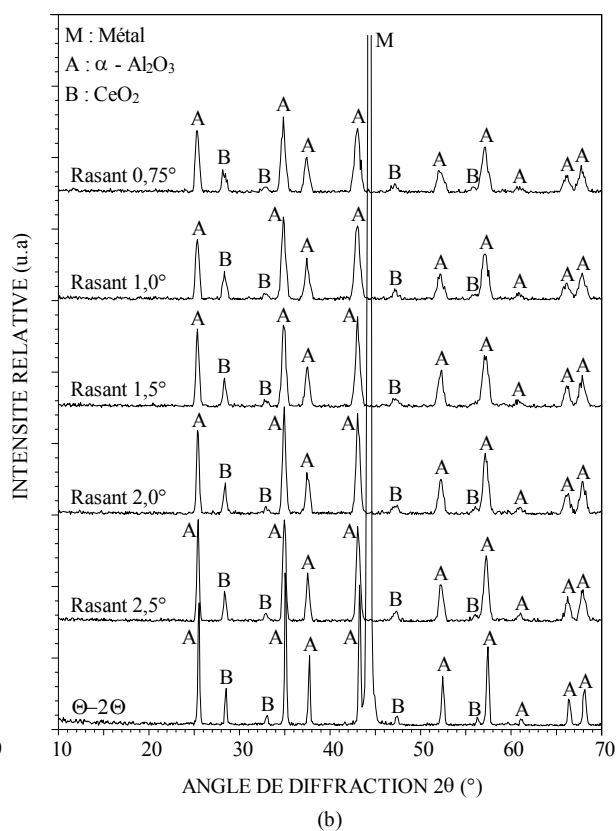
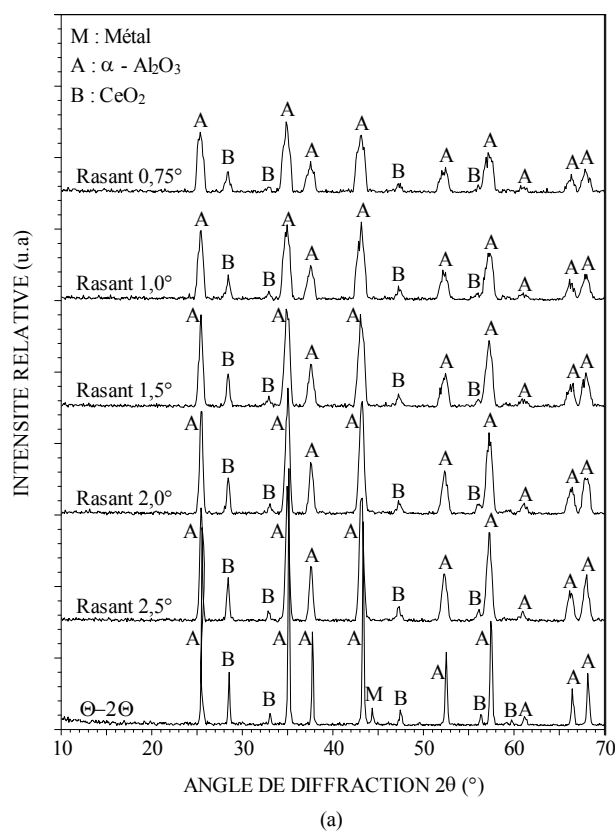
Les diffractogrammes obtenus *in situ* sur les échantillons : sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000 sont présentés respectivement sur les figures V-4(a, b, c, d). Les couches formées sur tous les échantillons sont composées d'alumine  $\alpha$  (JCPDS 46-1212) et d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 34-0394) pendant les 30 heures d'oxydation. Pour les échantillons qui ont été recuits, l'oxyde  $\text{CeO}_2$  est déjà présent avant l'oxydation car il est formé lors du recuit sous argon.

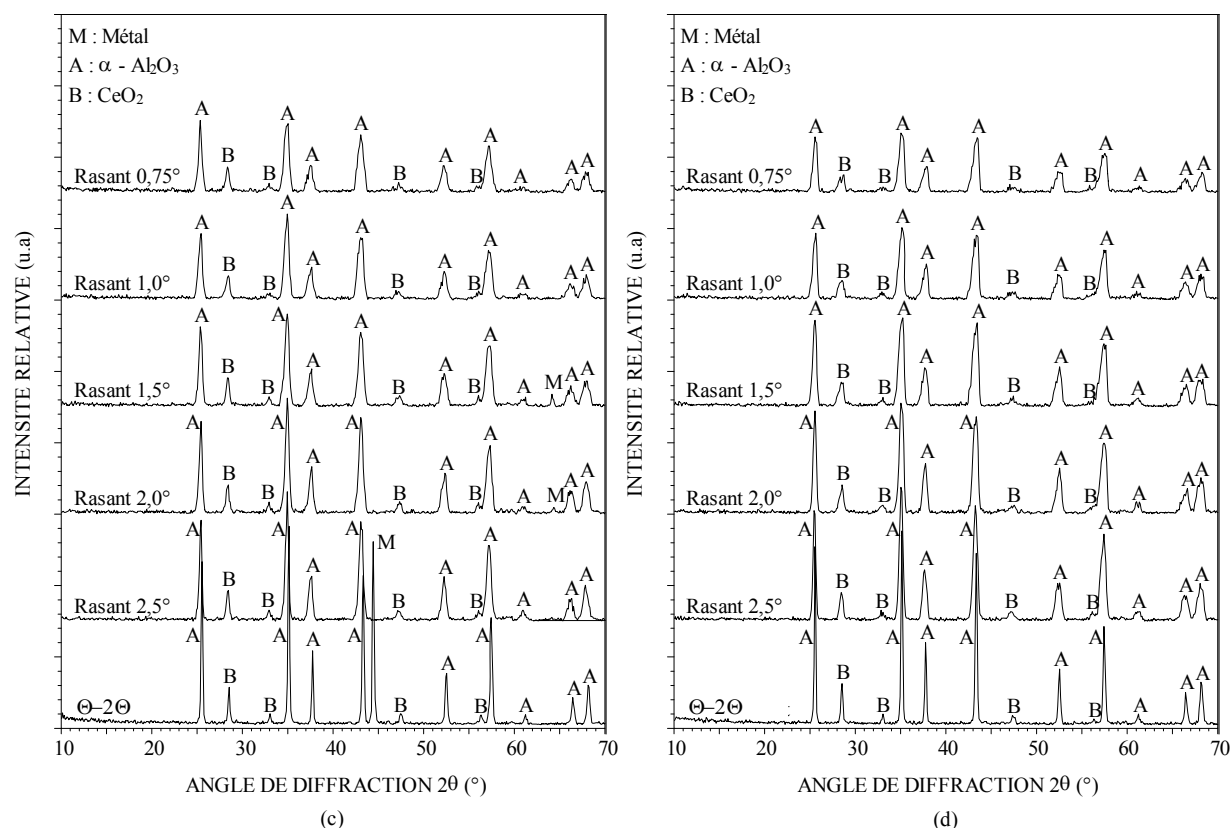


**Figure V-4 :** Diffractogrammes obtenus lors de l'oxydation des échantillons sgCe.ssre (a), sgCe.re600 (b), sgCe.re800 (c), sgCe.re1000 (d), à 1100°C, sous air.

## D.2. DRX sous faible angle d'incidence réalisée sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel de cérium avec ou sans recuit

Les figures V-5(a, b, c, d) représentent les diffractogrammes obtenus sous faible angle d'incidence respectivement sur les échantillons sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000. Ces échantillons ont été oxydés pendant 150 heures à 1100°C sous air avant l'analyse par DRX. Après 150 heures d'oxydation, la couche d'oxyde formée sur tous les échantillons se compose de l'alumine- $\alpha$  et de  $\text{CeO}_2$ . L'intensité des pics de l'alumine- $\alpha$  diminue rapidement lorsque l'angle d'incidence diminue tandis que l'intensité des pics de  $\text{CeO}_2$  change très peu. Cela montre que le cérium est localisé à l'interface externe des couches d'oxyde.

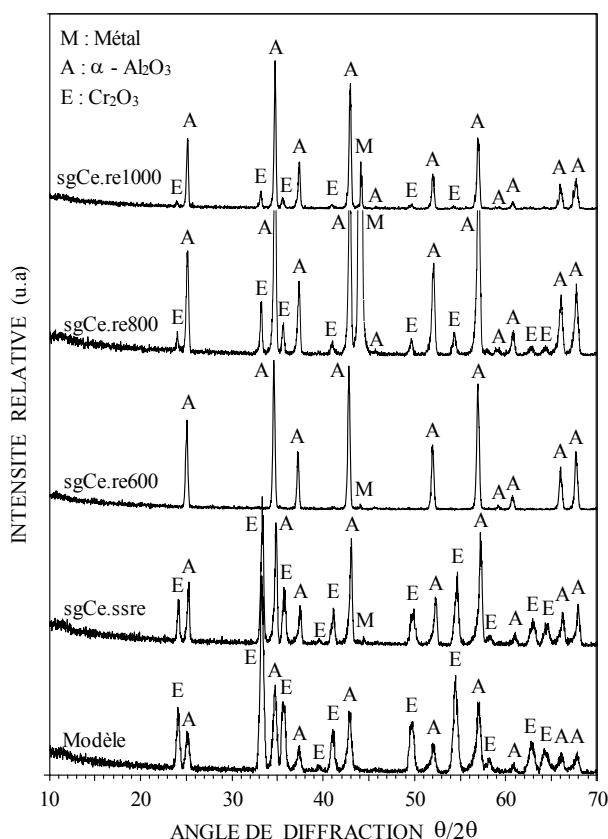




**Figure V-5 :** Diffractogrammes obtenus par DRX sous faible angle d'incidence sur les échantillons sgCe.ssre (a), sgCe.re600 (b), sgCe.re800 (c), sgCe.re1000 (d), oxydés à 1100°C, sous air.

### **D.3. Analyses DRX effectuées sur l'alliage FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel de cérium après oxydation cyclique à 1100°C**

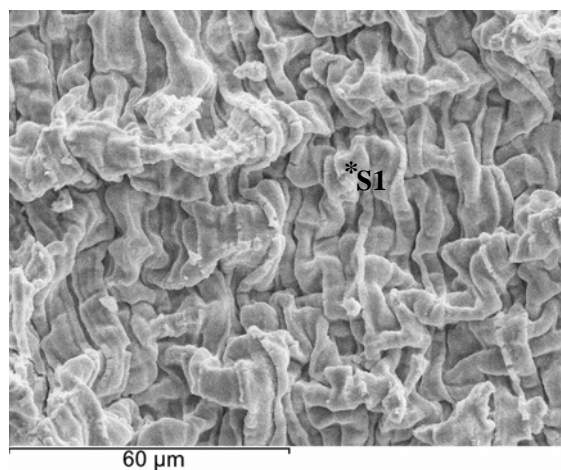
La *figure V-6* présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons: FeCrAl modèle, sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800 et sgCe.re1000, qui ont subi 50 cycles thermiques à 1100°C. La vue de la surface de ces échantillons est présentée sur la *figure V-3*. Cette analyse montre que la surface externe de ces échantillons se compose de deux oxydes : l'alumine- $\alpha$  (JCPDS 46-1212) et la chromine (JCPDS 38-1479). Toutefois, la proportion relative entre les pics de chromine et d'alumine- $\alpha$  des échantillons est différente. En confrontant ce phénomène avec les résultats cinétiques des cyclages thermiques réalisées sur les mêmes échantillons, nous remarquons que plus un échantillon perd de masse, plus la proportion de chromine est élevée sur sa surface.



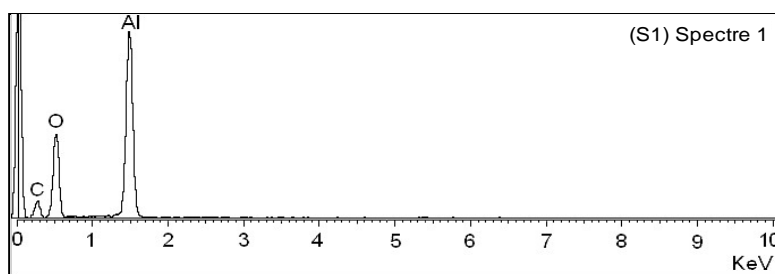
**Figure V-6 :** Analyse par DRX après 50 cycles thermiques d'oxydation (20 + 4h) à 1100°C sur le FeCrAl modèle en présence de **cérium**.

### **E. Morphologie de la surface des échantillons recouverts de dépôt sol gel de cérium**

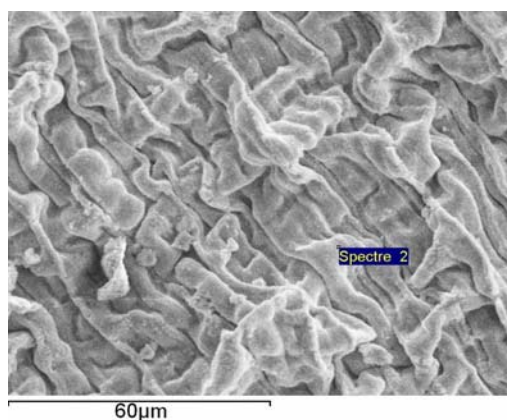
Les figures V-7, V-9, V-11, V-13 montrent respectivement les surfaces observées après oxydation isotherme des échantillons sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000, pendant 150h. Tous les échantillons développent des couches d'oxyde convolutées. Les analyses EDS (figures V-8, V-10, V-12, V-14) sur la surface des échantillons, ne montrent pas la présence de cérium à l'interface externe. La surface des couches d'oxyde ne présente aucun "whisker" d'alumine. Le niveau de convolution de la couche d'oxyde formée sur les échantillons sgCe.re800 et sgCe.re1000 est moins important que celui observé dans le cas des échantillons sgCe.ssre et sgCe.re600.

***Morphologie de l'échantillon sgCe.ssre, oxydé à 1100°C***

**Figure V-7 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgCe.ssre, oxydé 150h, à 1100°C sous air.

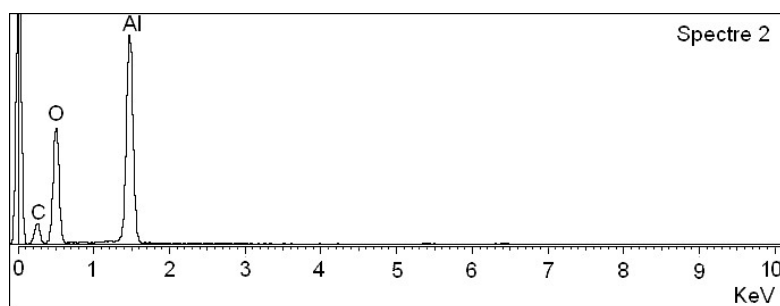


**Figure V-8 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgCe.ssre, oxydé 150h, à 1100°C, sous air.

***Morphologie de l'échantillon sgCe.re600, oxydé à 1100°C***

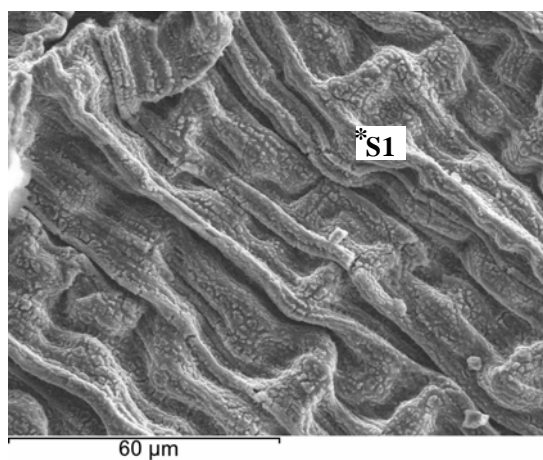
**Figure V-9 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgCe.re600, oxydé 150h, à 1100°C, sous air.



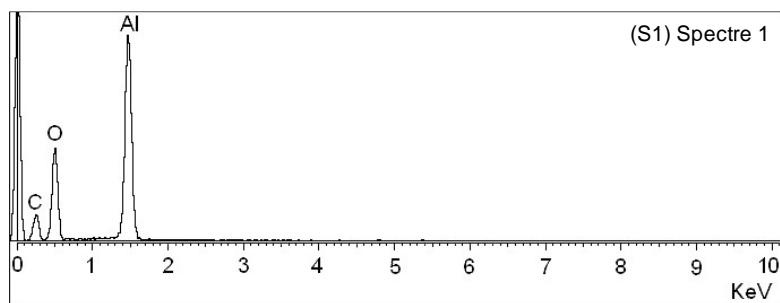


**Figure V-10 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgCe.re600, oxydé 150h à 1100°C sous air.

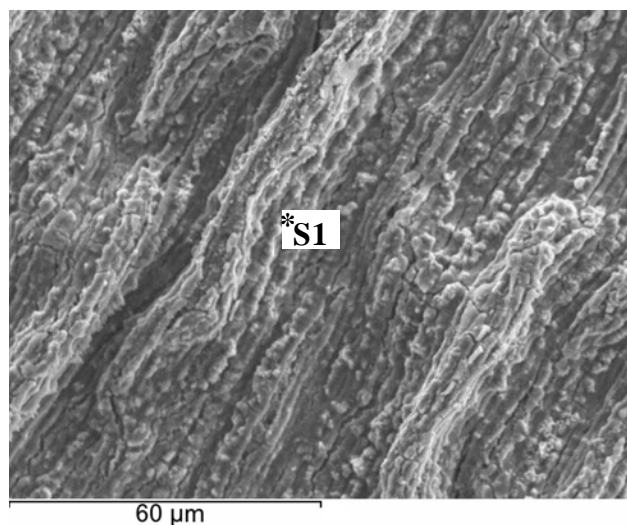
*Morphologie de l'échantillon sgCe.re800, oxydé à 1100°C*



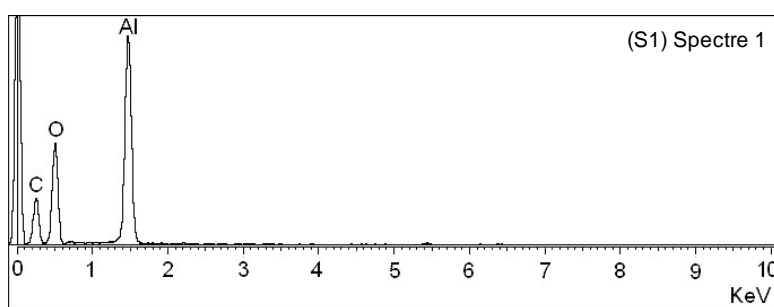
**Figure V-11 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgCe.re800, oxydé 150h à 1100°C sous air.



**Figure V-12 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgCe.re800, oxydé 150h à 1100°C sous air.

**Morphologie de l'échantillon sgCe.re1000, oxydé à 1100°C**

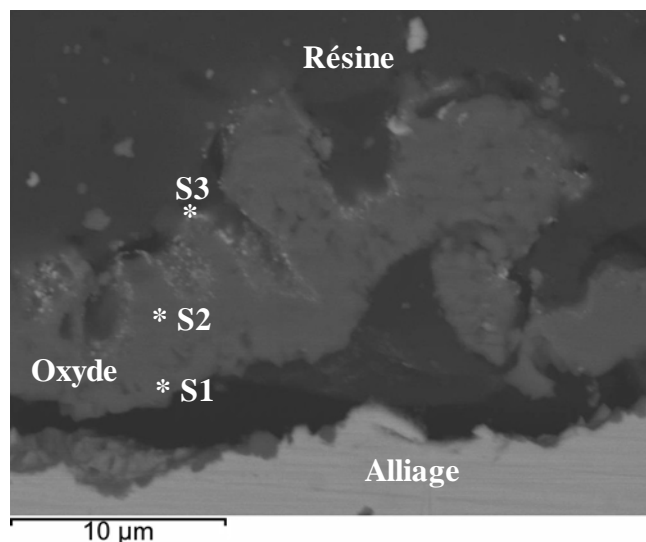
**Figure V-13 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgCe.re1000, oxydé 150h, à 1100°C sous air.



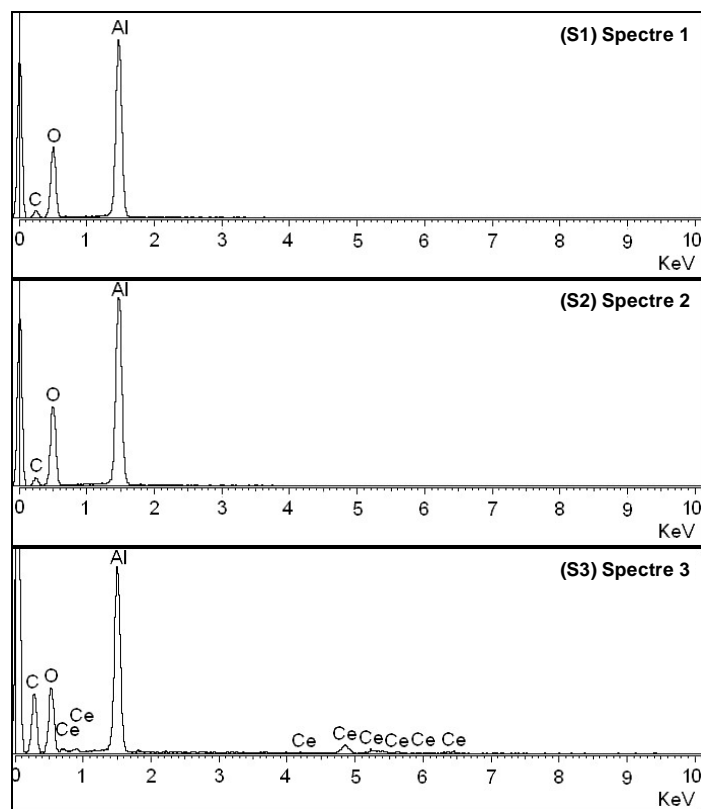
**Figure V-14 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgCe.re1000, oxydé 150h à 1100°C sous air.

**F. Coupe transversale des échantillons recouverts de dépôt sol gel de cérium**

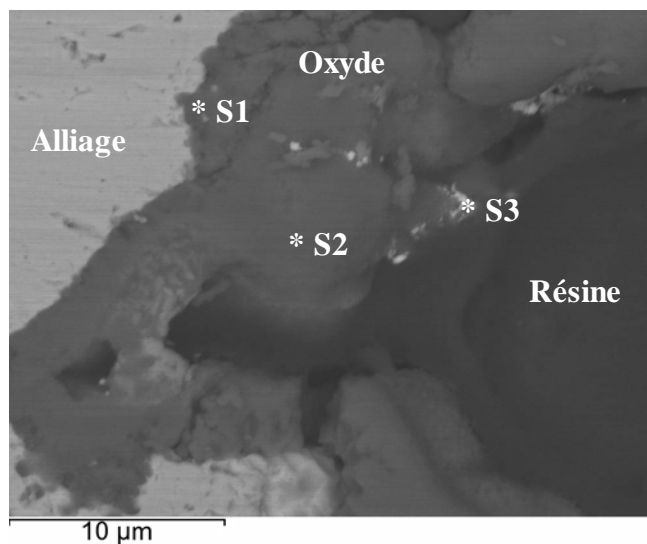
Les figures V-15, V-17, V-19, V-21 représentent respectivement les coupes transversales observées après oxydation isotherme à 1100°C pendant 150h sur les échantillons : sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000. Les **couches d'oxyde** développées sur ces échantillons sont très **convolutées**. Il est alors assez difficile d'identifier la couche qui est décollée du substrat. Les analyses EDS montrent que **le cérium est très présent à l'interface externe** de la couche (figures V-16, V-18, V-20, V-22).

**F.1. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.ssre, oxydé à 1100°C**

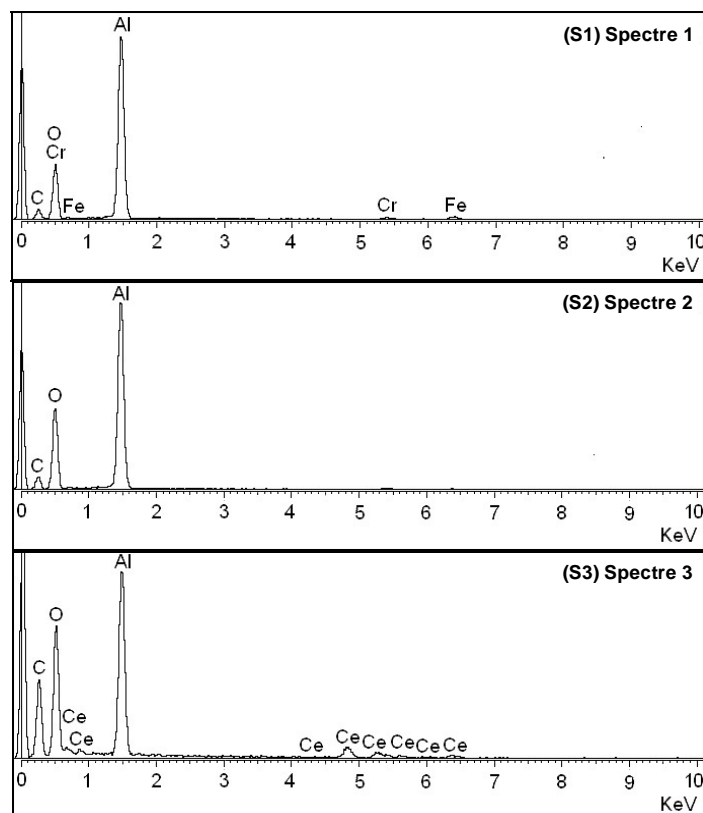
**Figure V-15 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgCe.ssre à 1100°C, sous air, pendant 150h.



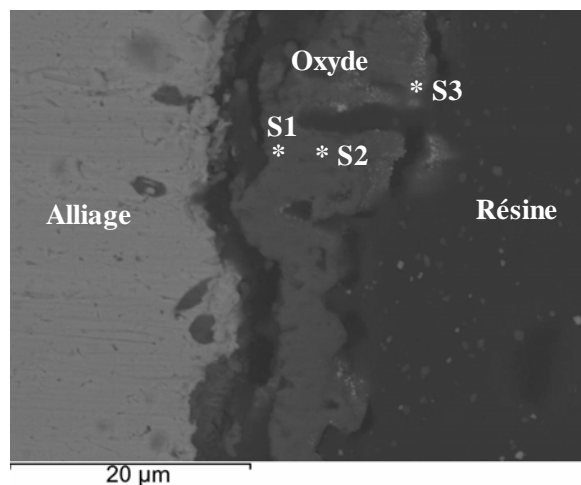
**Figure V-16 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgCe.ssre, oxydé 150h, à 1100°C.

**F.2. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.re600, oxydé à 1100°C**

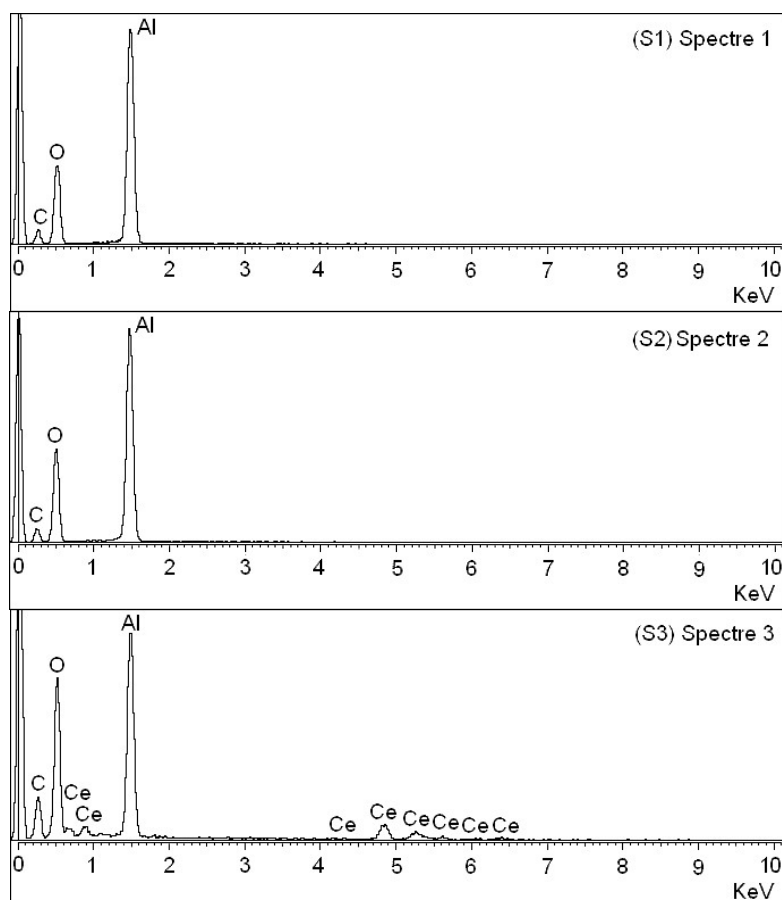
**Figure V-17 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgCe.re600, à 1100°C, sous air, pendant 150h.



**Figure V-18 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgCe.re600, oxydé 150h, à 1100°C.

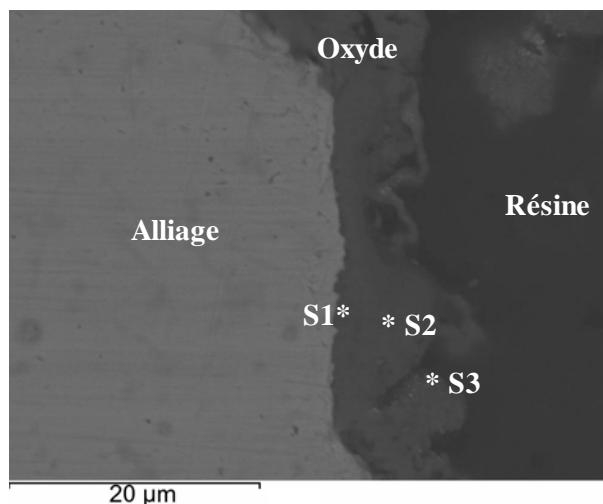
**F.3. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.re800, oxydé à 1100°C**

**Figure V-19 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgCe.re800, à 1100°C, sous air, pendant 150h.

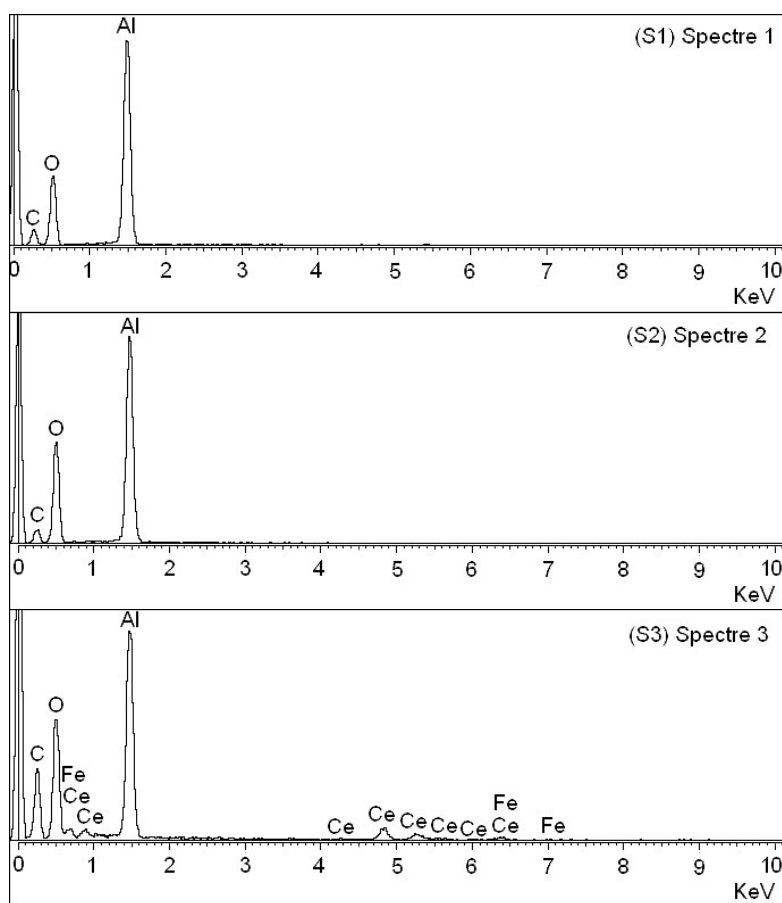


**Figure V-20 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgCe.re800, oxydé 150h, à 1100°C.

#### F.4. Coupe transversale de l'échantillon sgCe.re1000, oxydé à 1100°C

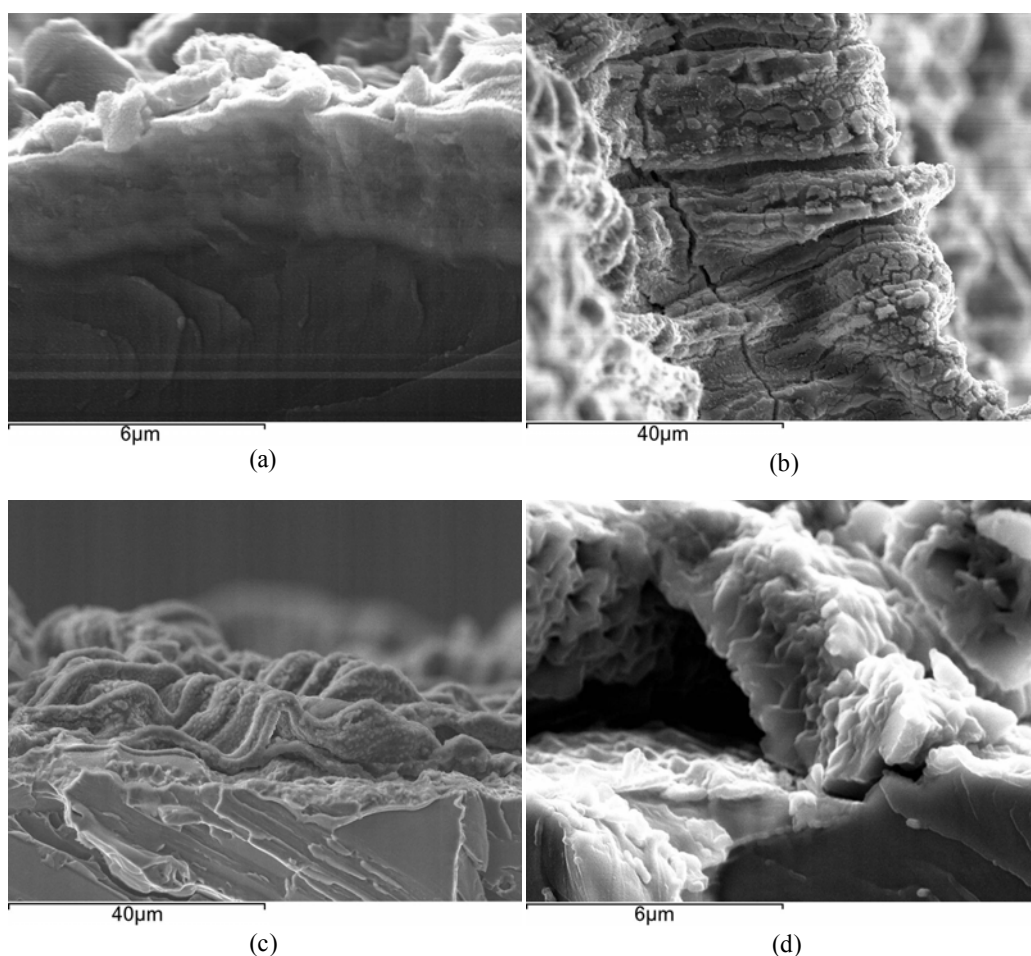


**Figure V-21 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgCe.re1000 à 1100°C, sous air, pendant 150h.



**Figure V-22 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgCe.re1000 oxydé 150h à 1100°C.

### G. Morphologie des Fractographies des échantillons recouverts de dépôt sol gel de cérium



**Figure V-23 :** Fractographies observées après oxydation isotherme à 1100°C, sous air, pendant 150h, des échantillons : (a) sgLa.ssre; (b) sgCe.re600 ; (c) sgCe.re800 ; (d) sgCe.re1000.

Les *figures V-23(a, b, c, d)* représentent les morphologies des fractographies observées après oxydation isotherme pendant 150h sur les échantillons : sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000. Dans le cas des échantillons : sgCe.ssre, *figure V-23(a)* et sgCe.re1000°C on peut estimer l'épaisseur des couches d'alumine à environ 3 µm. Ainsi, après la même durée d'oxydation (150 heures), l'épaisseur des couches d'oxyde développées sur les échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de cérium est plus faibles que dans le cas de l'échantillon FeCrAl modèle (épaisseur de la couche de l'ordre de 4 à 5 µm). Or, les prises de masses enregistrées lors de l'oxydation isotherme des échantillons recouverts de dépôt sol gel de cérium sont plus fortes

que celle de l’échantillon modèle FeCrAl. Ceci montre que les couches d’oxyde formées sur des échantillons recouverts de cérium se développent latéralement et augmentent leurs surfaces en formant des ondulations, tandis que la couche d’alumine formée sur l’échantillon modèle se développe en augmentant son épaisseur. **Le dépôt sol gel de cérium a donc pour effet d’augmenter le développement latéral de la couche d’alumine.**

## H. Résumé des résultats

Dans le cas de l’alliage FeCrAl modèle recouvert d’un dépôt sol gel de cérium, les analyses nous donnent les résultats suivants :

1. **La température de recuit** est intimement liée à la nature protectrice de la couche d’oxyde développée sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôt sol gel de cérium. Le recuit à **600°C** apporte une **amélioration au caractère protecteur de la couche d’oxyde** (voir figure V-2). Toutefois, à la différence des échantillons recouverts de dépôt sol gel de lanthane, l’amélioration de la protection n’est **pas lié pas à la réduction du niveau de convolution** dans la couche.
2. Du point de vue cinétique les recuits sous argon réalisés aux températures de 600, 800, 1000°C ont toujours pour effet d’**augmenter la vitesse d’oxydation sous air à 1100°C**.
3. Après 150 heures d’oxydation à 1100°C ou lors des analyses par DRX *in situ*, le cérium ne forme pas de composé avec l’aluminium ou les autres éléments de l’alliage. **Seul l’oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> (JCPDS 43-1002) est présent** sur la surface.
4. Après oxydation, **le cérium est présent à l’interface externe** de la couche d’oxyde (voir les DRX sous incidence rasante et les analyses EDS sur les coupes transversales). **La couche d’alumine se forme sous le dépôt initial.**
5. Nous n’observons **jamais de whiskers** d’alumine sur la surface des échantillons recouverts d’un dépôt sol gel de cérium. Ceci est l’indice d’une faible contribution de la diffusion cationique externe dans la croissance de la couche.
6. **Les couches d’oxyde** formées sur des échantillons recouverts de dépôts sol gel de cérium **se développent latéralement**, tandis que la couche d’alumine formée sur l’échantillon de FeCrAl modèle se développe en augmentant son épaisseur.



**Influence de l'yttrium sur**  
**l'oxydation à 1100°C de**  
**l'alliage FeCrAl modèle.**

# INFLUENCE DE L'YTTRIUM SUR L'OXYDATION A 1100°C DE L'ALLIAGE FeCrAl MODELE

## A. Introduction

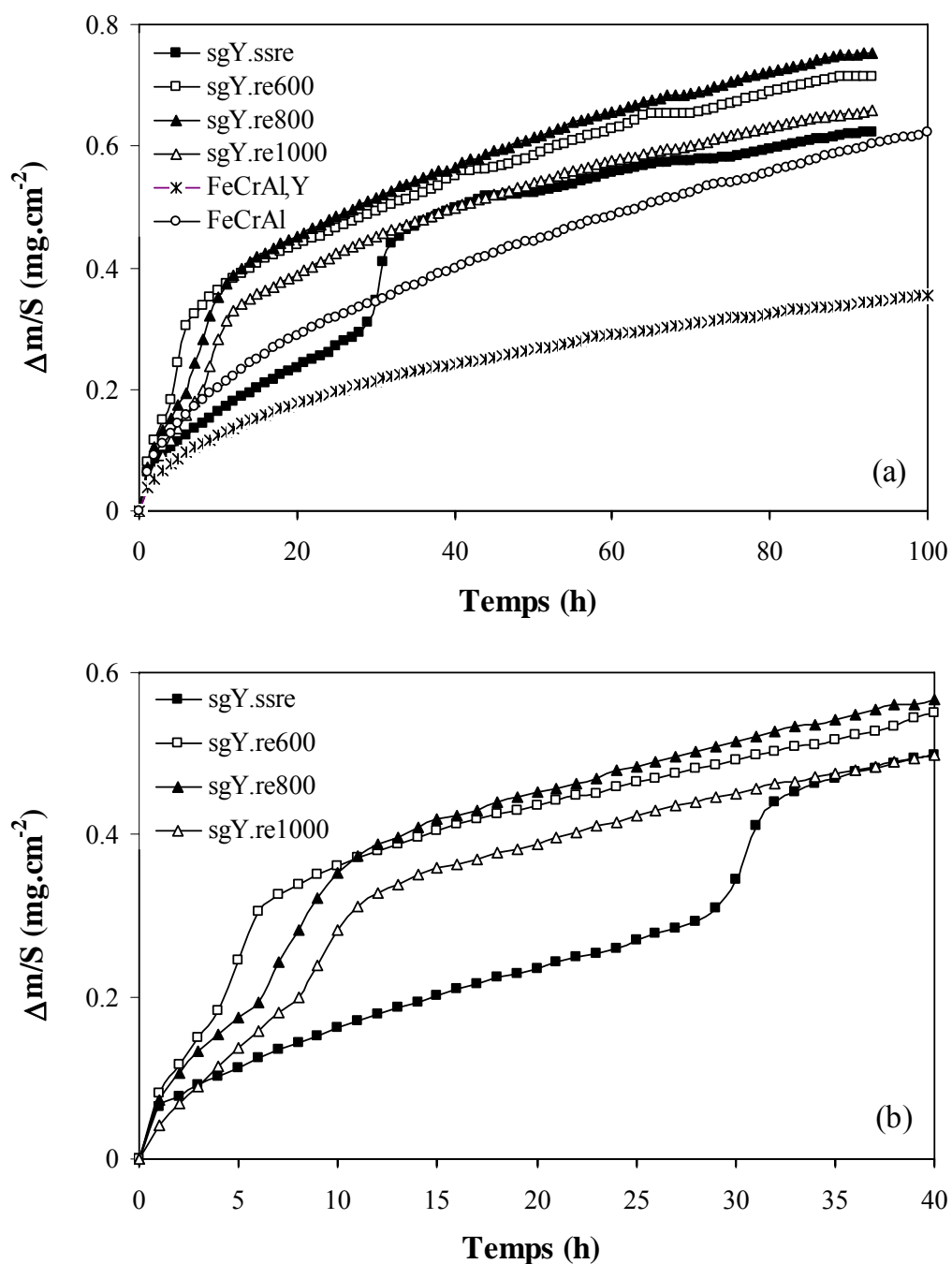
Afin de comparer le comportement entre les différents modes de traitement de surface, nous avons testé 6 catégories d'échantillons. Le *tableau VI-1* récapitule les symboles attribués à chaque type d'échantillon.

Echantillons	Symboles
FeCrAl modèle	FeCrAl
FeCrAl dépôt sol gel yttrium sans recuit	sgY.ssre
FeCrAl dépôt sol gel yttrium recuit 600°C	sgY.re600
FeCrAl dépôt sol gel yttrium recuit 800°C	sgY.re800
FeCrAl dépôt sol gel yttrium recuit 1000°C	sgY.re1000
FeCrAl +Y dans la masse	FeCrAl-Y

**Tableau VI-1** : Symboles attribués à chaque type d'échantillon.

## B. Oxydation isotherme, analyse cinétique.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée sur une durée de l'ordre de 100 heures et montre des courbes d'allure parabolique dans le cas des échantillons non recouverts de dépôts (FeCrAl et FeCrAl-Y).



**Figure VI-1 :** Courbes de prise de masse à 1100°C: a) pour les échantillons FeCrAl, sgYssre, sgLa.re600, sgY.re800, sgY.re1000, FeCrAl-Y et b) agrandissement des courbes de prise de masse pendant les 40 premières heures pour sgYssre, sgLa.re600, sgY.re800, sgY.re1000.

Le cas des échantillons recouverts (sgY.ssre, sgLa.re600, sgY.re800, sgY.re1000) est très particulier, les courbes cinétiques présentent trois stades d'oxydation. Entre les deux stades lents initiaux et finaux, il apparaît une prise de masse intermédiaire plus rapide (*figure VI-1b*).

Pour l'échantillon sgY.ssre, le premier stade (jusqu'à la 28<sup>ème</sup> heure), se conforme à la loi parabolique. La prise de masse plus rapide dure 4 heures, provoquant un gain de masse considérable. Cette phase est suivie d'un régime quasi-parabolique où le gain de masse de l'échantillon est régulier.

Pour l'échantillons ayant subi un recuit : sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000, les premiers stades de l'oxydation, se conforment également à la loi parabolique. Cependant, les prises de masse rapides se produisent plus tôt par rapport à l'échantillon sgY.ssre (*tableau VI-2a*). Elles interviennent après 4 à 9 heures d'oxydation. Ces prises de masse importantes sont suivies de régimes paraboliques.

Ces mêmes échantillons ont des gains de masse plus importants que ceux observés sur le FeCrAl modèle et sur le sgY.ssre. Cela montre que le recuit préalable du dépôt sous argon a pour effet d'augmenter la vitesse d'oxydation isotherme des échantillons sous air.

L'alliage FeCrAl-Y montre le meilleur comportement, avec une prise de masse plus faible et un régime parabolique suivi tout au long du test (*figure VI-1a*).

Echantillons	Durée du premier stade (h)	$kp_1$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )	Durée du saut (h)	$kp_2$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )
sgY.ssre	0 - 28	$0,7.10^{-12}$	28 - 32	$6,2.10^{-13}$
sgY.re600	0 - 4	$1,5.10^{-12}$	4 - 7	$8,9.10^{-13}$
sgY.re800	0 - 6	$1,5.10^{-12}$	6 - 11	$6,8.10^{-13}$
sgY.re1000	0 - 8	$1,3.10^{-12}$	8 - 12	$7,0.10^{-13}$

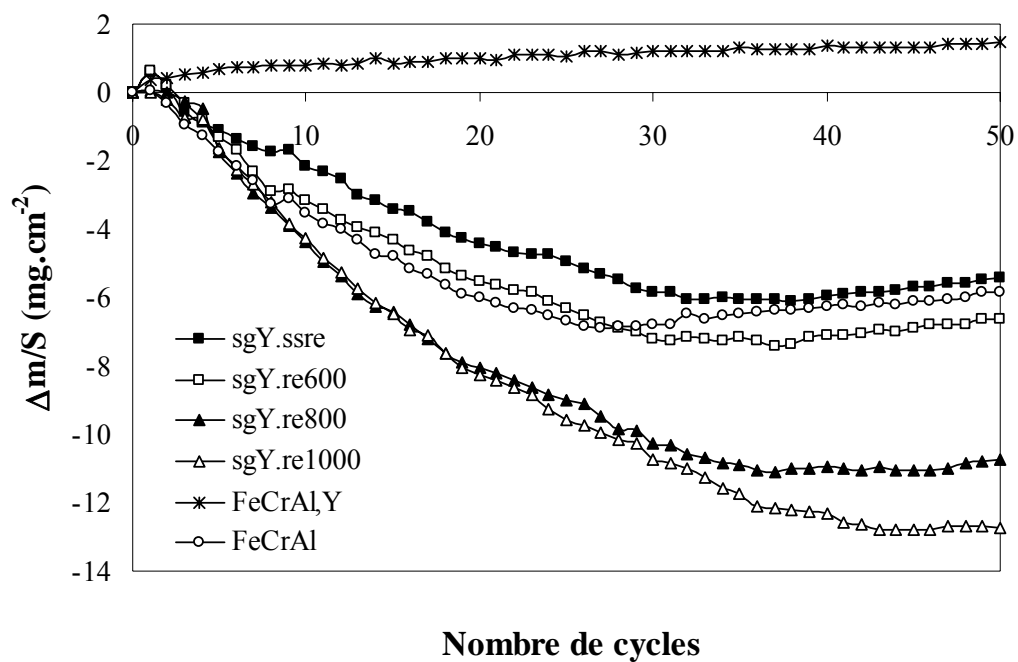
(a)

Echantillons	$k_p$ ( $g^2.cm^{-4}.s^{-1}$ )
FeCrAl	$1,1.10^{-12}$
FeCrAl-Y	$3,1.10^{-13}$

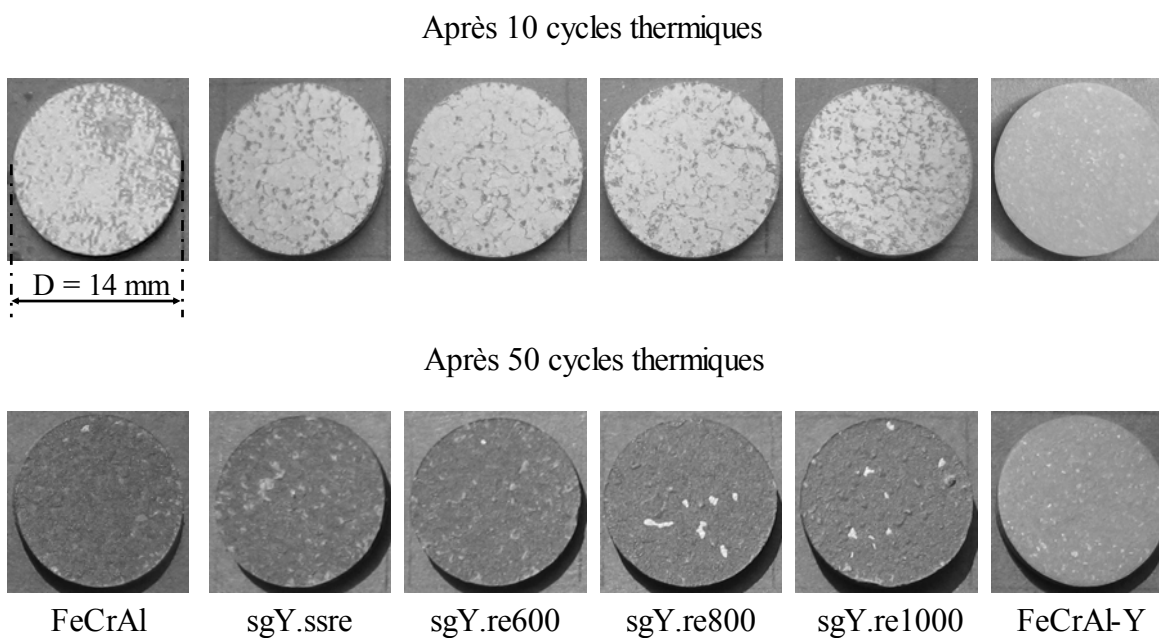
(b)

**Tableau VI-2 :** Constantes paraboliques d'oxydation obtenues à 1100°C, après 100 h d'oxydation isotherme sous air : a) pour sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000 ; et b) pour FeCrAl modèle et FeCrAl-La.

### C. Oxydation cyclique.



**Figure VI-2 :** Cinétiques d'oxydation cyclique (20 + 4h) à 1100°C: a) variation de masse pour les: FeCrAl, sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000, FeCrAl-Y.



**Figure VI-3 :** Vue de la surface des échantillons obtenues après 10 et 50 cycles à 1100°C.

La *figure VI-2* montre la cinétique d'oxydation cyclique à 1100°C des échantillons : sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000, FeCrAl-Y et FeCrAl modèle. La variation de la masse rapportée à l'unité de surface de chaque échantillon est tracée en fonction du nombre de cycles. A l'exception du cas de l'échantillon FeCrAl-Y, les autres échantillons laissent apparaître de bien piètres comportements. Les échantillons: sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000, et FeCrAl présentent des pertes de masse dès le premier ou le 2ème cycle. Par contre, l'échantillon FeCrAl-Y ne présente aucune perte de masse, sa courbe cinétique de cyclage thermique se conforme à la loi parabolique. L'étude cinétique en cyclage thermique montre clairement que l'addition d'yttrium sous la forme d'oxyde sur la surface des échantillons n'améliore pas l'adhérence de la couche tandis que l'addition d'yttrium en tant qu'élément d'alliage améliore très bien l'adhérence de la couche d'oxyde.

Pour les échantillons : sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000, et FeCrAl, la courbe cinétique d'oxydation cyclique présente 2 stades. Le premier stade correspond à des pertes importantes et dure environ 30 cycles. Après ce stade, les pertes de masse suivent une pente beaucoup plus faible, voir même nulle.

Les résultats sont présentés dans *le tableau VI-3*.

Echantillons	$M_o$ (mg)	$M_{ox}$ (mg)	$\Delta M = M_o - M_{ox}$ (mg)	$\%Al = \frac{\Delta M}{M_o}$ (%)
FeCrAl (1)	1027,0	1002,5	24,5	2,4
FeCrAl (2)	967,8	943,1	24,7	2,5
sgY.ssre (1)	991,3	970,0	21,3	2,1
sgY.ssre (2)	1365,8	1335,0	30,8	2,2
sgY.re600 (1)	1129,3	1102,8	26,5	2,3
sgY.re600 (2)	1531,9	1492,4	39,5	2,6
sgY.re800 (1)	1563,5	1523,7	39,8	2,5
sgY.re800 (2)	1396,8	1360,3	36,5	2,6
sgY.re1000 (1)	1828,3	1779,5	48,8	2,6
sgY.re1000 (2)	1510,8	1472,4	38,4	2,5

**Tableau VI-3 :** Masse d'aluminium perdue après 35 cycles thermique.  $M_o$  est la masse initiale de l'échantillon,  $M_{ox}$  est la masse de l'échantillon qui a perdu sa couche d'oxyde.

Afin d'estimer la teneur en aluminium restant dans les échantillons, nous avons calculé la masse d'aluminium perdu au point le plus bas dans la courbe cinétique de cyclage thermique (afin d'éviter de prendre en compte le gain de masse dû à l'oxydation des autres éléments que l'aluminium dans l'alliage). Le calcul suppose que lors de la mesure de  $M_{ox}$  (masse de l'échantillon qui a perdu sa couche d'oxyde), seule la couche d'alumine s'est décollée du substrat.

Les résultats des calculs, reportés dans le tableau VI-3, montrent que la proportion d'aluminium perdue est de l'ordre de 2,1 à 2,6% dans l'alliage contenant au départ 5% en masse d'aluminium. La teneur en aluminium restant est environ de 2,4 à 2,9% dans la masse de l'alliage, mais elle ne se distribue probablement pas uniformément dans tout le volume de l'alliage. Il se forme un gradient de teneur en aluminium avec une concentration plus forte dans le centre de l'échantillon et une teneur qui diminue régulièrement vers l'extérieur.

Après environ 30 cycles il semble donc que la présence d'un palier soit dû à une teneur en aluminium qui est devenue suffisamment faible dans l'échantillon pour que les pertes de masse soient compensées par des gains dus à l'oxydation du chrome et qui ne conduisent pas à un décollement complet de la couche formée au cours des refroidissements successifs.

## **D. Analyse par diffraction des rayons X**

### **D.1. DRX *in situ* et DRX sous faible angle d'incidence sur l'alliage FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel d'yttrium avec et sans recuit**

#### ***D.1.1. DRX *in situ* sur le FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel d'yttrium avec et sans recuit sous argon.***

La figure VI-4(a) représente les diffractogrammes obtenus sur l'échantillon sgY.ssre. Ils ne montrent aucun oxyde contenant le lanthane sur la surface initiale, avant oxydation. Dès la 1<sup>ère</sup> heure d'oxydation, on note la formation de l'alumine  $\alpha$  (JCPDS 46-1212) et de deux oxydes contenant l'yttrium :  $Y_2O_3$  (JCPDS 41-1105), une phase de type pérovskite  $YAlO_3$  (JCPDS 33-0041). L'alumine se développe continuellement avec le temps et devient la phase majoritaire de la couche en formation. Elle reste accompagnée des oxydes contenant l'yttrium. Après la 1<sup>ère</sup>

heure d'oxydation, les pics d'oxyde d'yttrium  $Y_2O_3$  sont de moins en moins détectés et ils ne se voient plus après 5 heures d'oxydation. L'évolution temporelle montre aussi que les intensités des pics de  $YAlO_3$  augmentent tandis que celles des pics de  $Y_2O_3$  diminuent. Ceci nous laisse envisager une **transformation totale de la phase  $Y_2O_3$  en  $YAlO_3$** .

Les pics de  $Y_3Al_5O_{12}$  (JCPDS 33-0040) apparaissent après la 5<sup>ème</sup> heure d'oxydation et ils se développent progressivement jusqu'à la fin du test d'oxydation (30 heures). Sur la même période l'intensité des pics de  $YAlO_3$  diminue avec le temps, cependant, ils ne disparaissent pas totalement après 30 heures d'oxydation. Ceci nous laisse envisager une **transformation partielle de la phase  $YAlO_3$  en  $Y_3Al_5O_{12}$**  pendant les 30 premières heures d'oxydation.

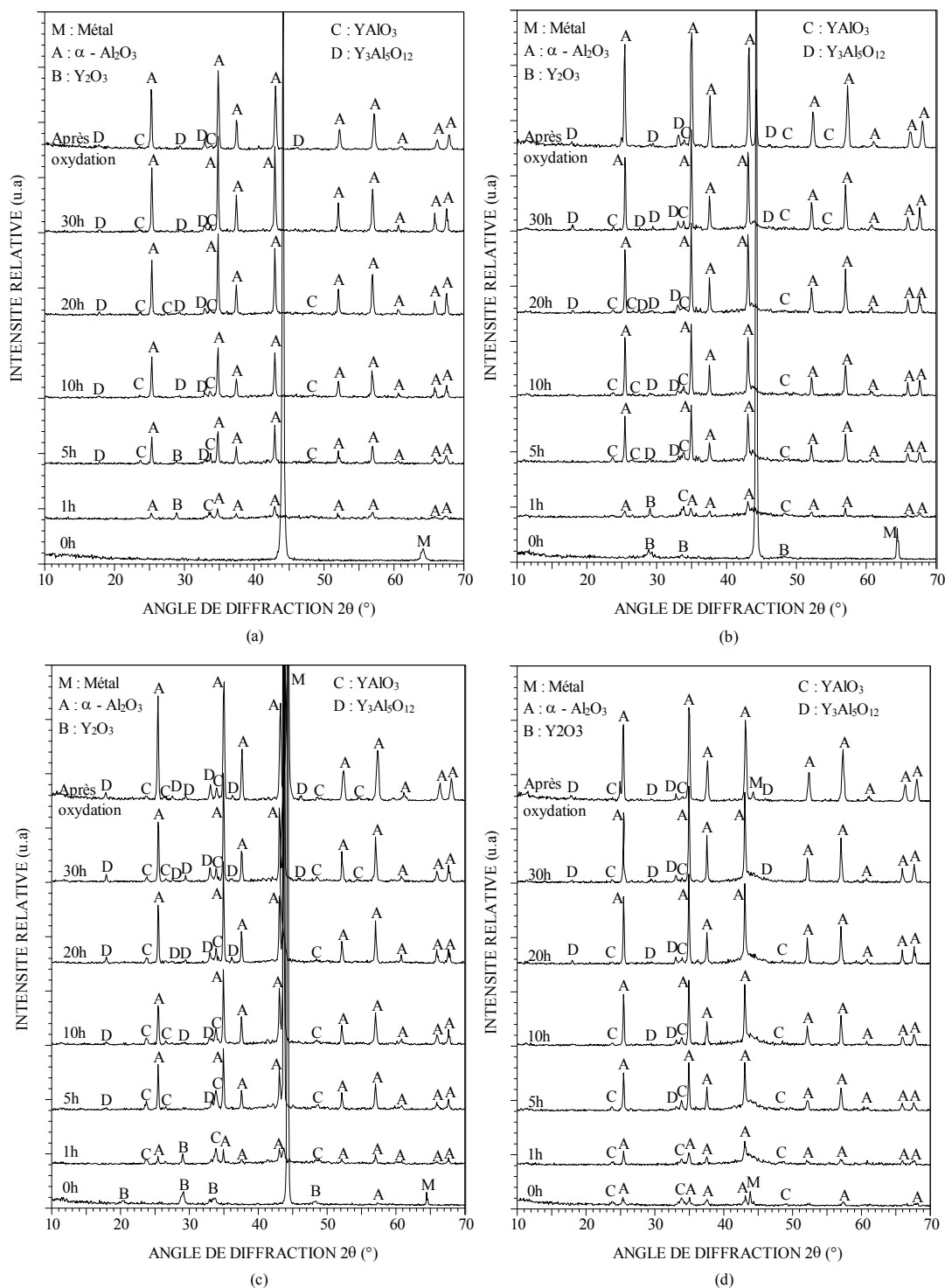
Les diffractogrammes obtenus *in situ* lors de l'oxydation des échantillons : sgY.re600 et sgY.re800 sont présentés respectivement sur les *figure VI-4(b)* et *VI-4(c)*. Le diffractogramme enregistré avant oxydation (0h) révèle bien la présence d'une couche d'yttrine  $Y_2O_3$  (JCPDS 41-1105) issue des recuits à 600 ou 800°C.

Pendant l'oxydation à haute température, l'évolution de la composition des couches d'oxyde développées sur les échantillons recuits est similaire à celle de l'échantillon sans recuit. A côté de la formation de l'alumine  $\alpha$ , nous observons aussi la présence des pics de  $YAlO_3$  dès la 1<sup>ère</sup> heure d'oxydation, la disparition de  $Y_2O_3$  et la présence des pics  $Y_3Al_5O_{12}$  après la 5<sup>ème</sup> heure d'oxydation. **Cela montre une transformation totale de la phase  $Y_2O_3$  en  $YAlO_3$  et une transformation partielle de la phase  $YAlO_3$  en  $Y_3Al_5O_{12}$  pendant les 30 premières heures d'oxydation.**

Les diffractogrammes obtenus *in situ* lors de l'oxydation des échantillons sgY.re1000 sont présentés sur la *figure VI-4(d)*. Sur la surface initiale, nous avons identifié la formation de l'alumine et  $YAlO_3$ , ceci nous laisse envisager que la transformation totale de la phase  $Y_2O_3$  en  $YAlO_3$  s'opère **au cours du recuit à 1000°C** en présence d'alumine.

Au cours de l'oxydation, les pics de  $YAlO_3$  se développent et on observe la croissance des pics d'alumine jusqu'à la 5<sup>ème</sup> heure d'oxydation. Dès l'apparition de la phase  $Y_3Al_5O_{12}$ , les pics de  $YAlO_3$  diminuent progressivement jusqu'à la fin du test d'oxydation.





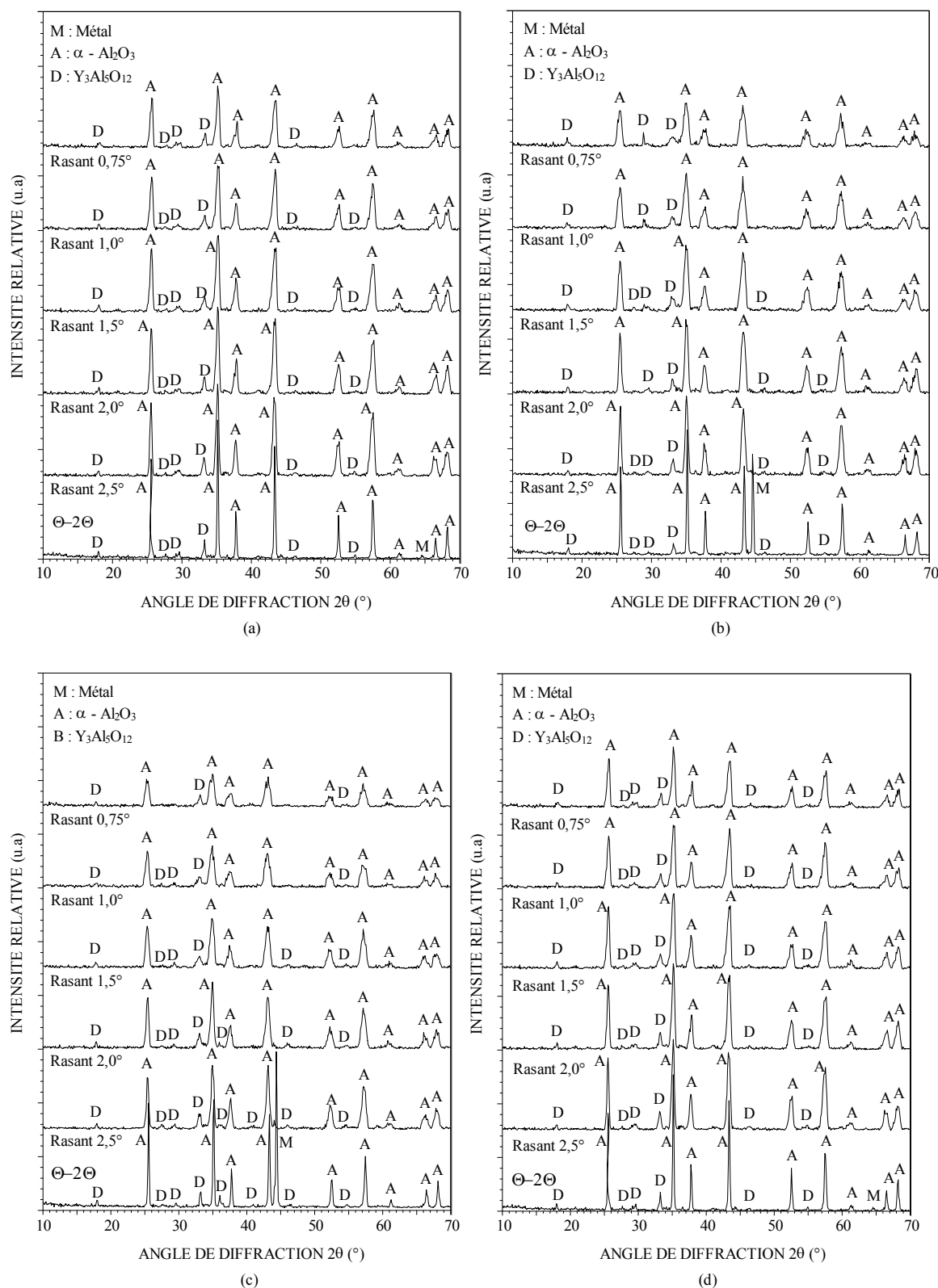
**Figure VI-4 :** Diffractogrammes obtenus *in situ* lors de l'oxydation des échantillons sgY.ssre (a), sgY.re600 (b), sgY.re800 (c), sgY.re1000 (d), à 1100°C, sous air.

***D.1.2. DRX sous faible angle d'incidence réalisées sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôt sol gel d'yttrium avec et sans recuit sous argon***

La figure VI-5(a) représente les diffractogrammes obtenus sous faible angle d'incidence sur l'échantillon sgY.ssre oxydé pendant 150h. Cette analyse nous apporte des renseignements complémentaires. Les diffractogrammes révèlent la présence d'un seul oxyde yttrié :  $Y_3Al_5O_{12}$  (JCPDS 33-0040). Ceci nous laisse envisager une totale transformation de la phase  $YAlO_3$  en  $Y_3Al_5O_{12}$  après 150h d'oxydation. Lors de l'analyse  $\theta/2\theta$ , la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon est importante. Elle montre alors la présence des pics de  $\alpha-Al_2O_3$  et  $Y_3Al_5O_{12}$ . Les diffractogrammes obtenus avec les incidences rasantes de 2,5 ; 2,0 ; 1,5 ; 1,0 et 0,75° montrent que toutes les intensités des pics diminuent mais cet effet est plus prononcé pour les pics de l'alumine- $\alpha$ . Il apparaît donc que **les oxydes yttriés se localisent à l'interface externe de la couche d'oxyde**.

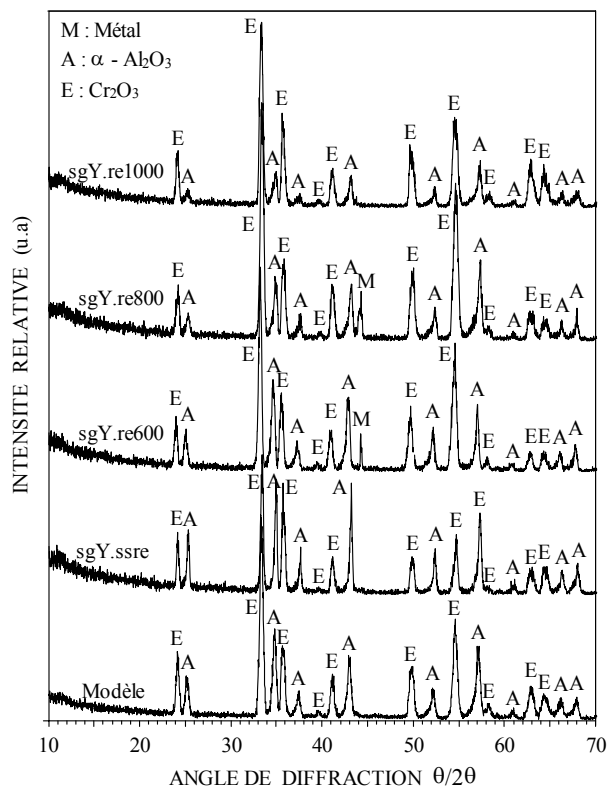
Les figures VI-5(b, c, d) représentent les diffractogrammes obtenus sous faible angle d'incidence pour les échantillons sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000. Les phénomènes sont similaires à ceux observés dans le cas de l'échantillon sans recuit.

Après 150 heures d'oxydation, la couche d'oxyde formée sur tous les échantillons recouverts de dépôts sol gel d'yttrium, se compose de l'alumine- $\alpha$  et de  $Y_3Al_5O_{12}$ . L'intensité des pics de l'alumine- $\alpha$  diminue rapidement lorsque l'angle d'incidence diminue tandis que l'intensité des pics de  $Y_3Al_5O_{12}$  change très peu. Cela montre que  **$Y_3Al_5O_{12}$  est localisé à l'interface externe des couches d'oxyde**.



**Figure VI-5 :** Diffractogrammes obtenus par DRX sous faible angle d'incidence, sur les échantillons : sgY.ssre (a), sgY.re600 (b), sgY.re800 (c), sgY.re1000 (d), oxydés 150h, à 1100°C, sous air.

**D.1.3. Analyses DRX effectuées sur l'alliage FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel d'yttrium après oxydation cyclique à 1100°C**

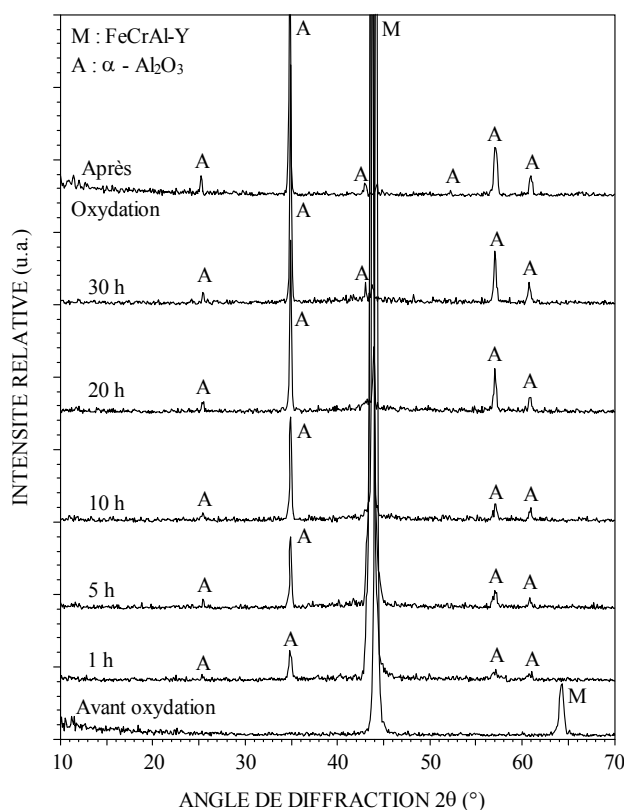


**Figure VI-6 :** Analyse par DRX après 50 cycles thermiques d'oxydation (20 + 4h) à 1100°C sur le FeCrAl modèle en présence d'yttrium.

La *figure VI-6* présente les diffractogrammes obtenus sur les échantillons : FeCrAl modèle, sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800 et sgY.re1000, oxydés pendant les 50 cycles thermiques à 1100°C. La vue des surfaces de ces échantillons est présentée sur la *figure VI-3*. Cette analyse montre que la surface externe de ces échantillons se compose d'alumine- $\alpha$  et de chromine (JCPDS 38-1479). En comparant ces résultats avec ceux des échantillons recouverts des dépôts sol gel de lanthane et de cérium on observe que la proportion de chromine est plus élevée dans le cas des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium. Ceci correspond bien à des pertes de masse plus élevées.

## D.2. DRX *in situ* et sous faible angle d'incidence sur l'alliage FeCrAl-Y contenant l'yttrium dans la masse

### D.2.1. DRX *in situ* sur l'échantillon FeCrAl-Y

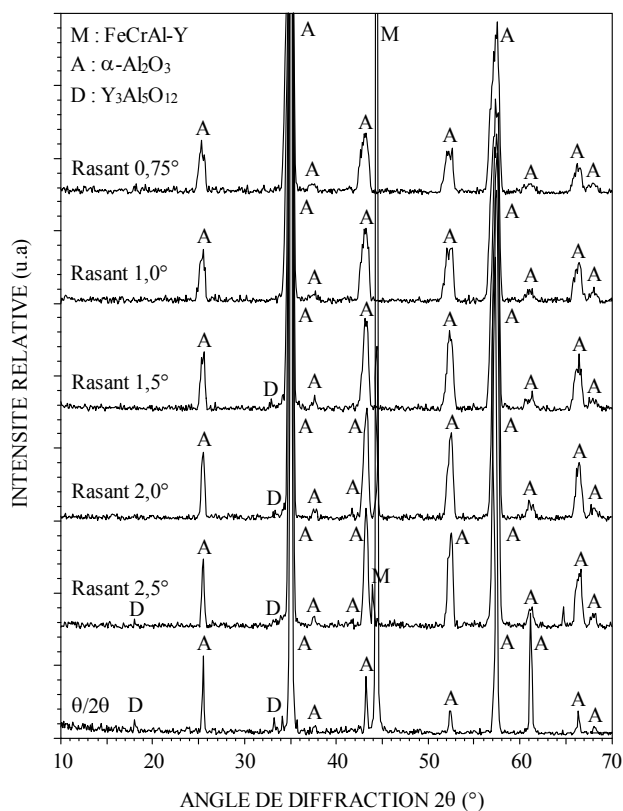


**Figure VI-7 :** Diffractogrammes obtenus lors de l'oxydation de l'échantillon FeCrAl-Y à 1100°C, sous air.

La *figure VI-7* représente les diffractogrammes obtenus lors de l'oxydation de l'échantillon FeCrAl-Y. Ils révèlent la présence d'un seul oxyde,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS 46-1212). Durant les 30 heures d'oxydation, nous n'observons aucun oxyde mixte yttrié. Cependant, ces résultats ne sont pas totalement les mêmes que ceux obtenus avec l'échantillon FeCrAl modèle (*figure IV-4*, chapitre IV). Cette fois, le pic principal de l'alumine est toujours en position  $2\theta = 35,2^\circ$ , mais nous ne retrouvons plus les pics à  $2\theta = 37,8^\circ$ ,  $52,5^\circ$ ,  $66,5^\circ$  et  $68,2^\circ$  avec des intensités aussi importantes que celles données par la fiche de référence de l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (voir *tableau IV-3*,

chapitre IV). Nous sommes donc en présence d'une **alumine qui croît avec une orientation cristalline différente** de celle obtenue sur l'échantillon FeCrAl modèle (JCPDS 46-1212).

### D.2.2. DRX sous faible angle d'incidence réalisées sur l'échantillon FeCrAl-Y



**Figure VI-8 :** Diffractogrammes obtenus par DRX sous incidence rasante sur l'échantillon FeCrAl-Y à 1100°C, sous air.

Une analyse par diffraction des rayons X sous faible angle d'incidence nous apporte des renseignements complémentaires (*figure VI-8*). Elle a été faite sur un échantillon oxydé **4 mois**. Nous observons alors que l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  n'est pas le seul oxyde formé. En effet, l'analyse  $\theta$ - $2\theta$ , pour laquelle la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon est la plus importante, montre la présence des pics de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (JCPDS 33-0040). L'intensité des pics de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  diminue avec la diminution de l'angle d'incidence rasante ce qui indique que **cette phase se trouve dans la couche ou à l'interface interne**.

De plus, nous observons une différence entre l'analyse effectuée en profondeur ( $\theta/2\theta$ ) et celle réalisée sous incidence rasante  $2,5^\circ$ . L'intensité du pic d'alumine à  $2\theta = 61,3^\circ$  diminue

rapidement, tandis que celle des pics d'alumine à  $2\theta = 52,5$  et  $66,5^\circ$  augmente rapidement. Ceci montre que **suivant la profondeur, l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est présente avec deux orientations cristallines différentes.**

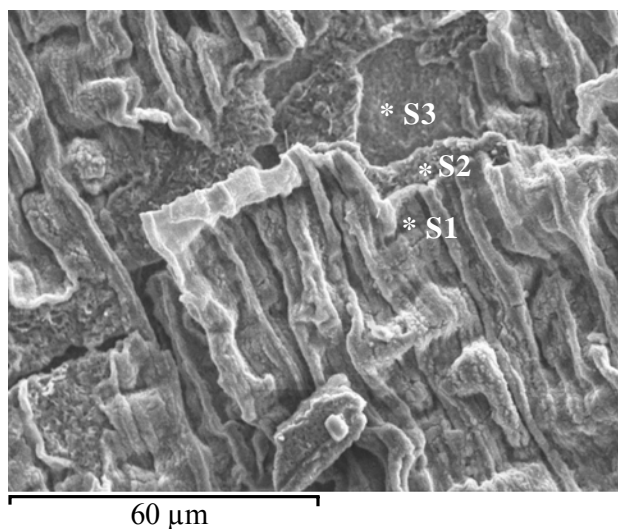
## **E. Morphologie de la surface des couches d'oxyde**

### **E.1. Morphologies des échantillons recouverts de dépôts sol gel d'yttrium**

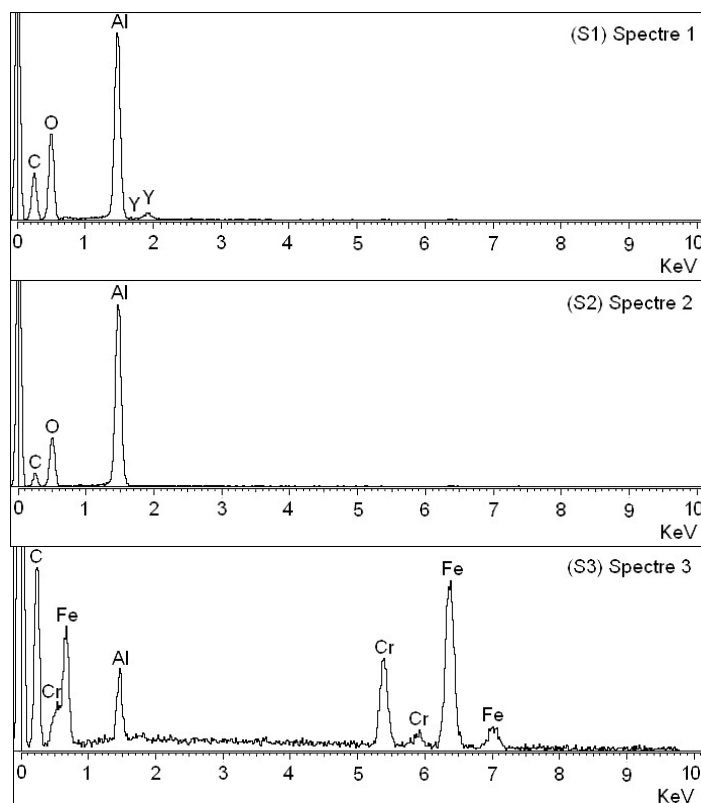
Après oxydation isotherme, la *figure VI-9* montre la surface de l'échantillon sgY.ssre oxydé à  $1100^\circ\text{C}$ , pendant 150h. Nous observons que la couche est composée de deux parties. La couche d'oxyde externe contenant l'yttrium est convolutive, la couche interne ne contenant que l'alumine est assez plane. Ceci nous laisse envisager la formation d'une couche secondaire lorsque la couche initiale s'est décollée du substrat. La couche contenant l'yttrium a moins de convolutions que celle observée dans le cas des échantillons recouverts de lanthane ou de cérium (sgLa.ssre et sgCe.ssre). Le plissement de la couche a cessé de se développer lorsque la couche s'est décollée. Ce phénomène peut avoir une relation avec la cinétique d'oxydation isotherme en plusieurs étapes qui est présentée dans la section B. Il n'y a pas de whiskers d'alumine sur la surface de la couche formée sur ce type d'échantillon.

La *figure VI-11* représente la surface observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgY.re600 oxydé pendant 150h. La couche d'oxyde est convolutive. Le niveau de convolution de la couche est plus faible que pour les échantillons : sgLa.re600 et sgCe.re600. Les whiskers d'alumine ne sont pas observés sur la surface de la couche.

Pour les échantillons : sgY.re800 et sg.Y.re1000 (*figure VI-13 et VI-15*) les couches sont moins convolutées que celles formées sur les échantillons : sgY.ssre et sgY.re600. Cela montre que **les recuits sous argon à  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$  ont pour effet de diminuer le niveau de convolution de la couche d'oxyde.**

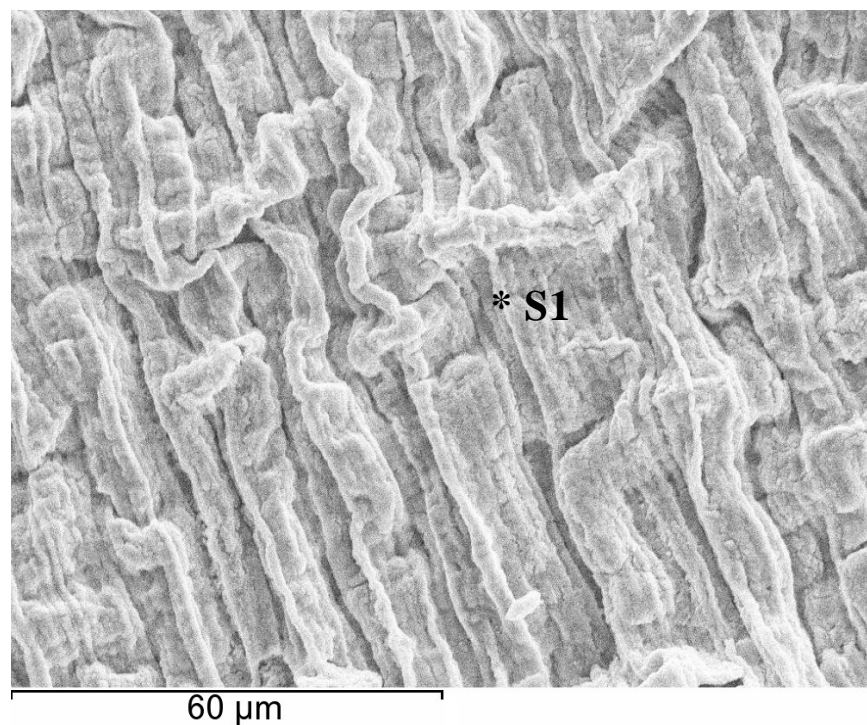
*E.1.1. Morphologie de la surface de l'échantillon sgY.ssre oxydé à 1100°C*

**Figure VI-9 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgY.ssre, oxydé 150h, à 1100°C, sous air.

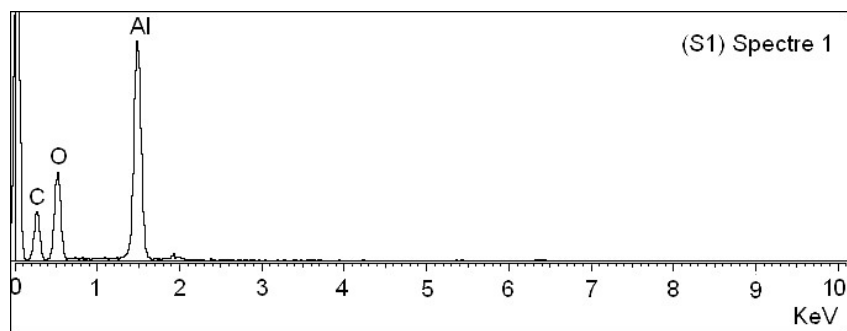


**Figure VI-10 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgY.ssre, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

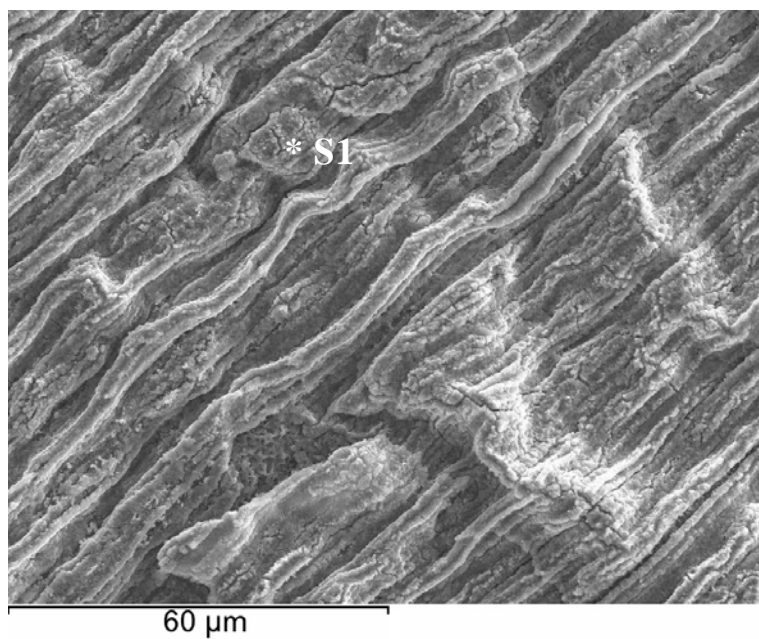


**E.1.2. Morphologie de la surface de l'échantillon sgY.re600 oxydé à 1100°C**

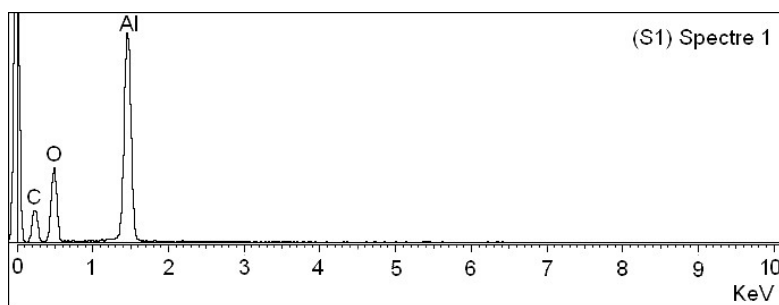
**Figure VI-11 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgY.re600, oxydé 150h, à 1100°C, sous air.



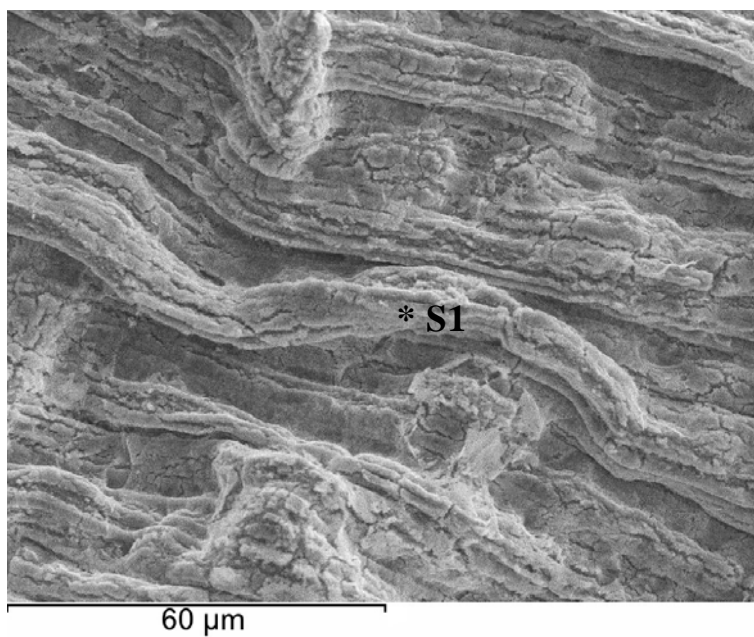
**Figure VI-12 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgY.re600, oxydé 150h, à 1100°C, sous air.

**E.1.3. Morphologie de la surface de l'échantillon sgY.re800 oxydé à 1100°C**

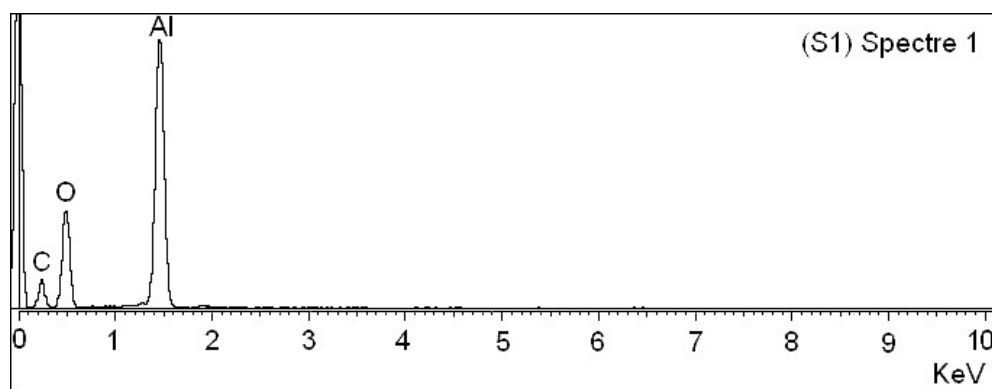
**Figure VI-13 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgY.re800, oxydé 150h à 1100°C sous air.



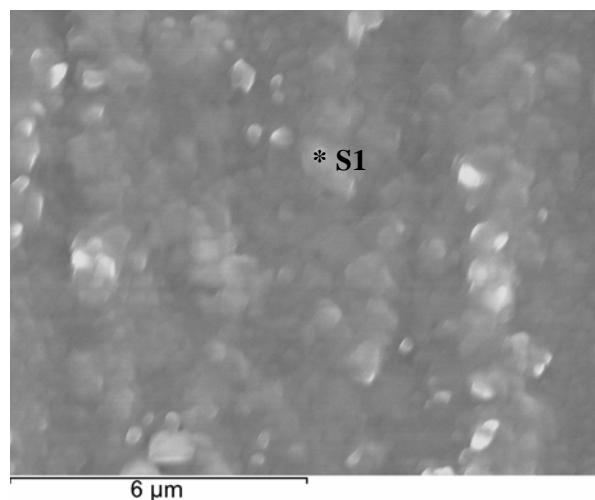
**Figure VI-14 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgY.re800, oxydé 150h, à 1100°C, sous air.

**E.1.4. Morphologie de la surface de l'échantillon sgY.re1000 oxydé à 1100°C**

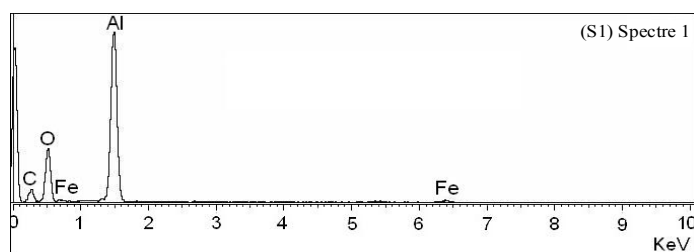
**Figure VI-15 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgY.re1000, oxydé 150h, à 1100°C, sous air.



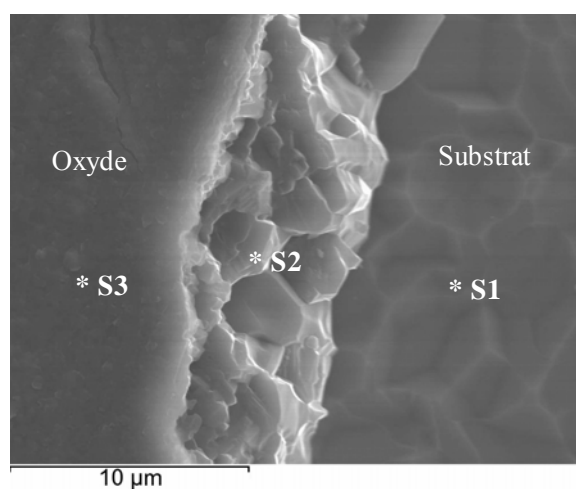
**Figure VI-16 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon sgY.re1000, oxydé 150h à 1100°C sous air.

**E.2. Morphologies de la surface de l'échantillon FeCrAl-Y oxydé**

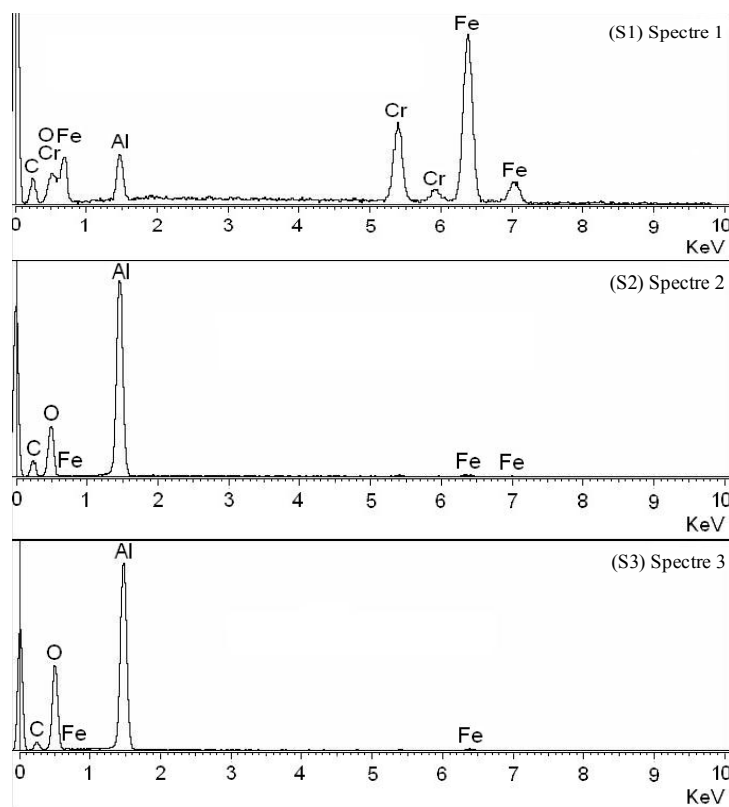
**Figure VI-17 :** Micrographie de la surface obtenue sur le FeCrAl-Y oxydé à 1100°C, sous air, pendant 2 mois.



**Figure VI-18 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon oxydé FeCrAl-Y à 1100°C, sous air, pendant 2 mois.



**Figure VI-19 :** Micrographie de la surface obtenue sur le FeCrAl-Y oxydé à 1100°C sous air, pendant 4 mois.



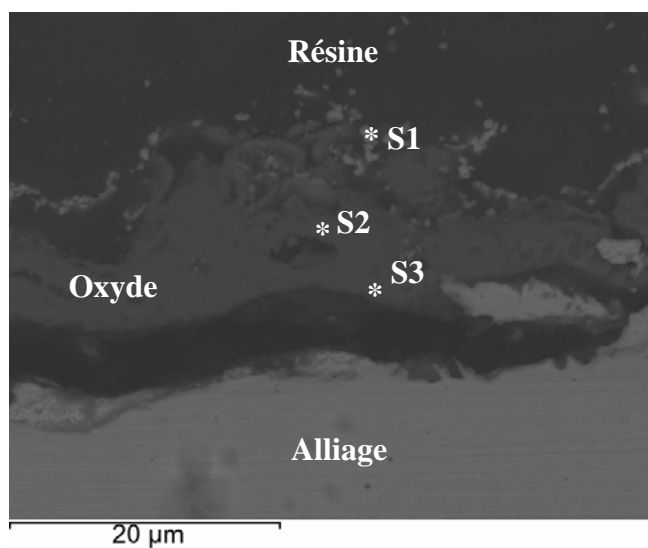
**Figure VI-20 :** Analyse EDS obtenue sur la surface de l'échantillon FeCrAl-Y oxydé à 1100°C, sous air, pendant 4 mois.

Les couches d'oxyde développées sur l'alliage FeCrAl-Y après 2 ou 4 mois d'oxydation présentent une très bonne adhérence. La surface des couches est plane et on ne note pas la présence de whiskers. Les analyses EDS n'ont pas permis de détecter la présence de l'yttrium.

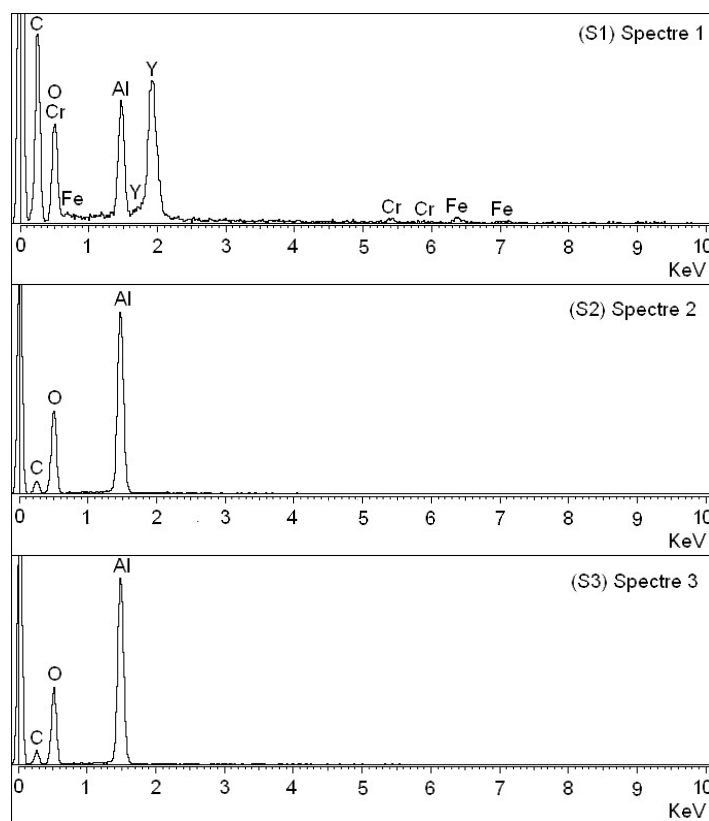
## **F. Coupe transversale des couches d'oxyde**

### **F.1. Coupes transversales des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de Lanthane**

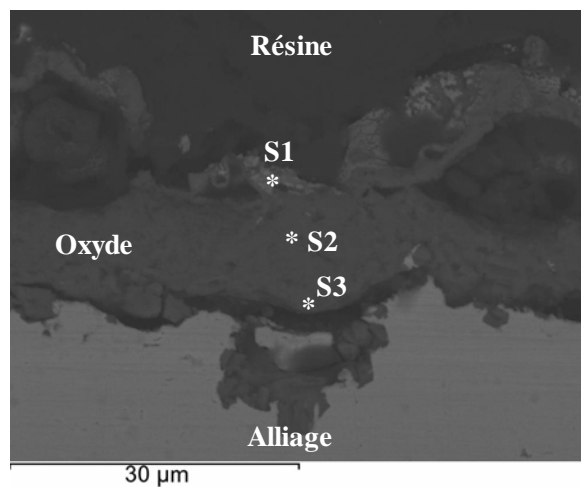
Les figures VI-21, VI-23, VI-25, VI-27 représentent respectivement les coupes transversales observées après oxydation isotherme pendant 150h sur les échantillons : sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000. Les couches d'oxyde développées sur ces échantillons sont très convolutées. Il est alors assez difficile d'identifier la couche qui est décollée du substrat. Les analyses EDS montrent que le lanthane est très présent à l'interface externe de la couche.

**F.1.1. Coupe transversale de l'échantillon sgY.ssre, oxydé à 1100°C**

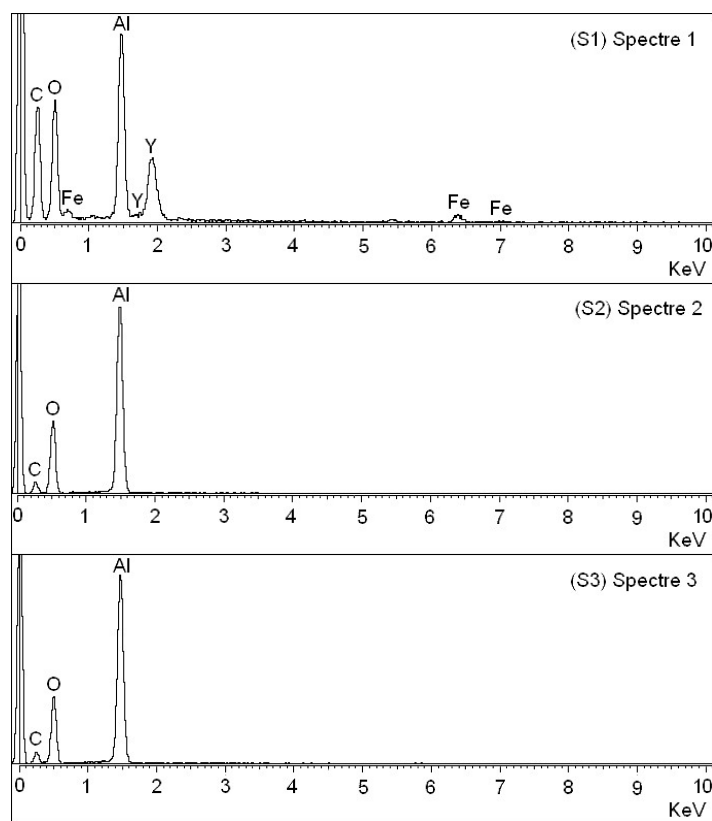
**Figure VI-21 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgY.ssre à 1100°C, sous air, pendant 150h.



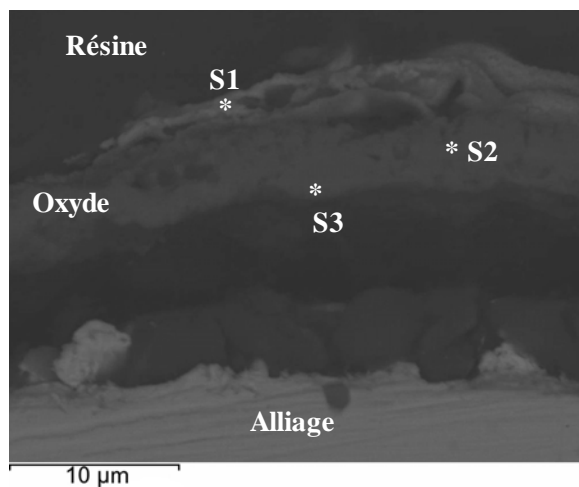
**Figure VI-22 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgY.ssre oxydé 150h, à 1100°C.

**F.1.2. Coupe transversale de l'échantillon sgY.re600 oxydé à 1100°C**

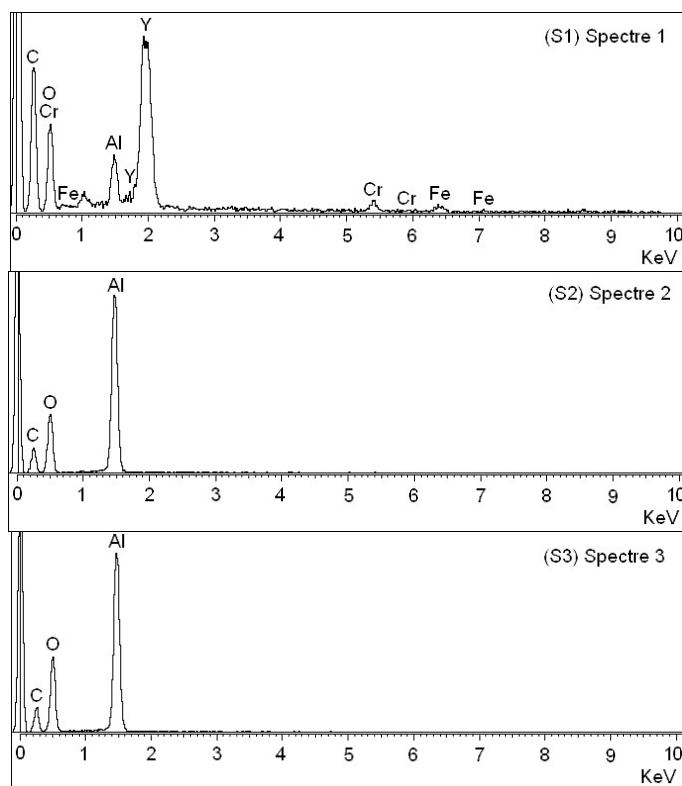
**Figure VI-23 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgY.re600 à 1100°C, sous air, pendant 150h.



**Figure VI-24 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgY.re600 oxydé 150h à 1100°C.

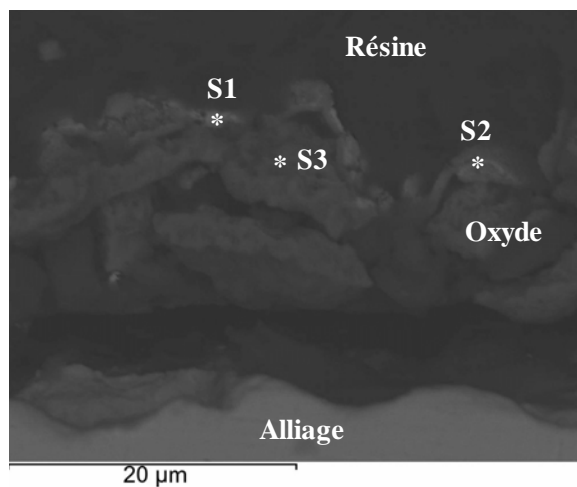
**F.1.3. Coupe transversale de l'échantillon sgY.re800 oxydé à 1100°C**

**Figure VI-25 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme de l'échantillon sgY.re800 à 1100°C, sous air, pendant 150h.

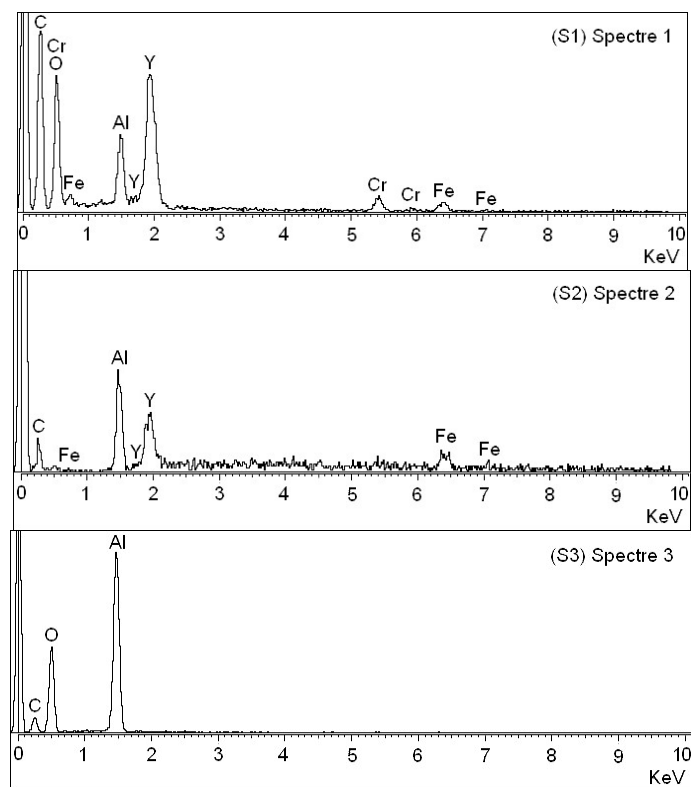


**Figure VI-26 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgY.re800, oxydé 150h, à 1100°C.

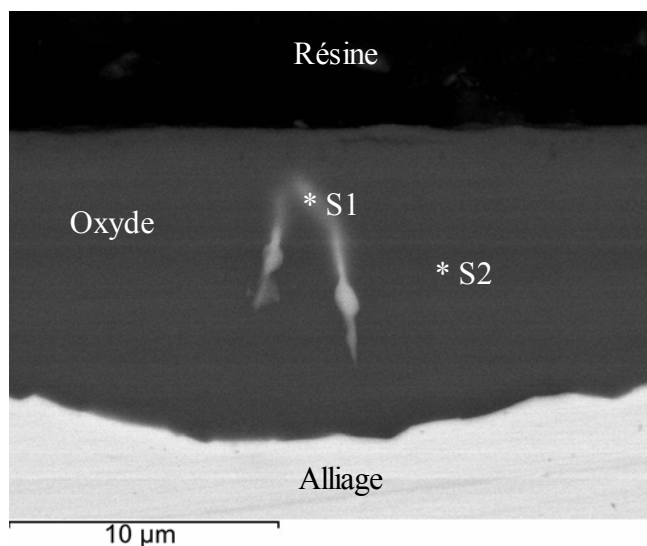


**F.1.4. Coupe transversale de l'échantillon sgY.re1000 oxydé à 1100°C**

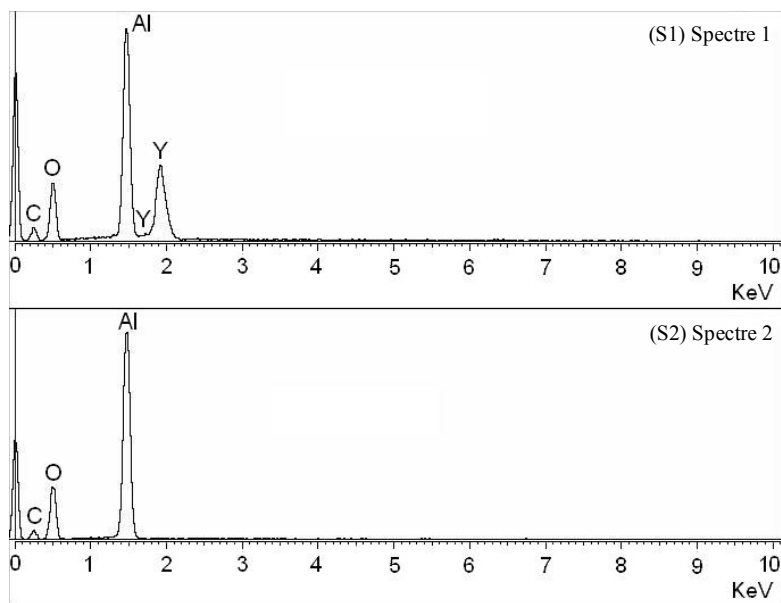
**Figure VI-27 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme à 1100°C sous air pendant 150h de l'échantillon sgY.re1000.



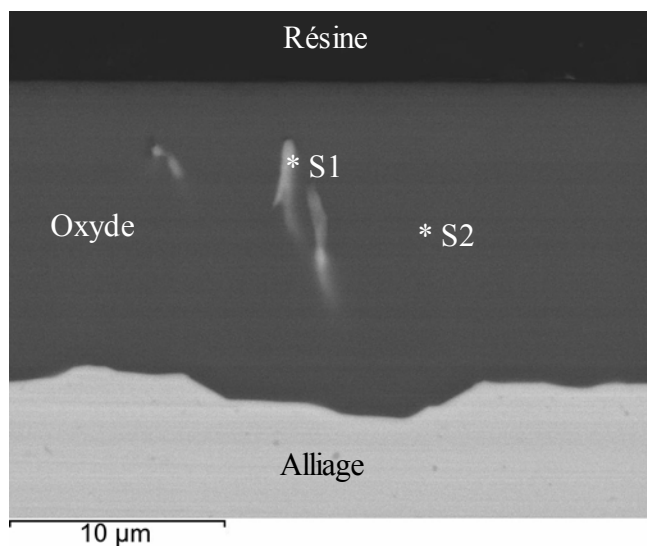
**Figure VI-28 :** Analyse EDS de la couche formée sur l'échantillon sgY.re1000 oxydé 150h à 1100°C.

**F.2. Coupe transversale de l'échantillon FeCrAl-Y oxydé**

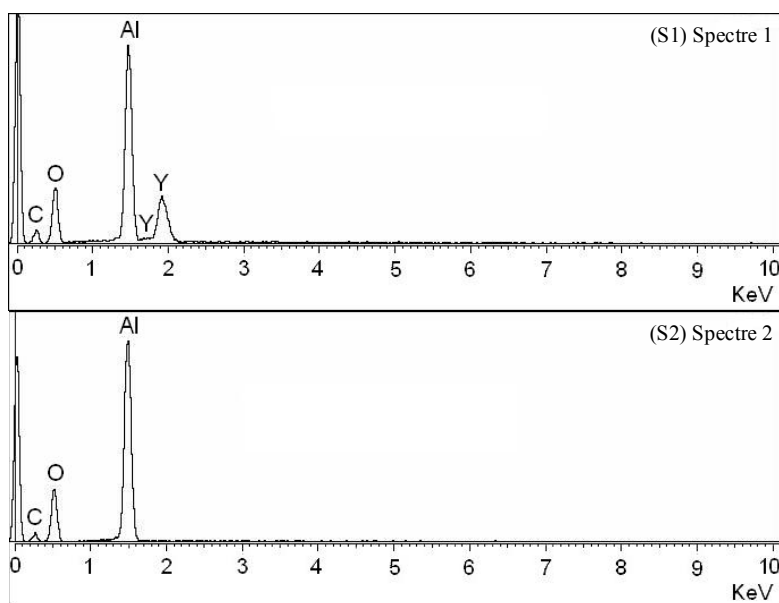
**Figure VI-29 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl-Y à 1100°C, sous air, pendant 2 mois.



**Figure VI-30 :** Analyse EDS de la couche formée sur le FeCrAl-Y oxydé à 1100°C sous air pendant 2 mois.



**Figure VI-31 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme sur le FeCrAl-Y à 1100°C, sous air, pendant 4 mois.



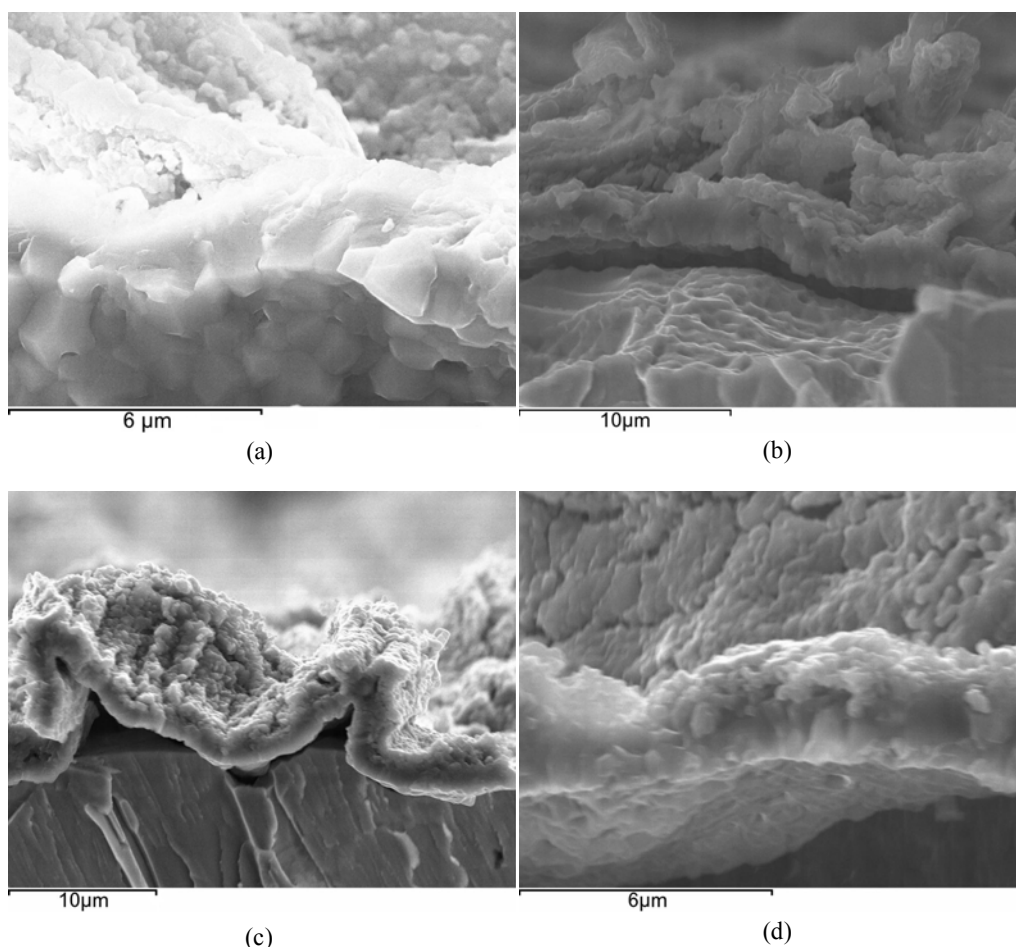
**Figure VI-32 :** Analyse EDS de la couche formée sur le FeCrAl-Y à 1100°C, sous air, pendant 4 mois.

Sur l'alliage FeCrAl-Y oxydé à 1100°C pendant 2 ou 4 mois, aucune cavité n'est observée à l'interface métal/oxyde. La couche d'oxyde est plane et ne présente pas de convolutions. Les analyses EDS permettent de trouver les régions contenant de l'yttrium avec des concentrations élevées, dans la partie centrale de la couche.

## G. Morphologie des Fractographies des couches d'oxyde

### G.1. Morphologie des fractographies obtenues sur des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium

Les *figures VI-33(a, b, c, d)* représentent les morphologies des fractographies observées après oxydation isotherme pendant 150h sur les échantillons : sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000. Avec cette analyse, nous pouvons mieux caractériser la couche qui est décollée du substrat. Dans les quatre cas les couches sont convolutées, l'épaisseur des couches est d'environ 2,5 $\mu$ m.

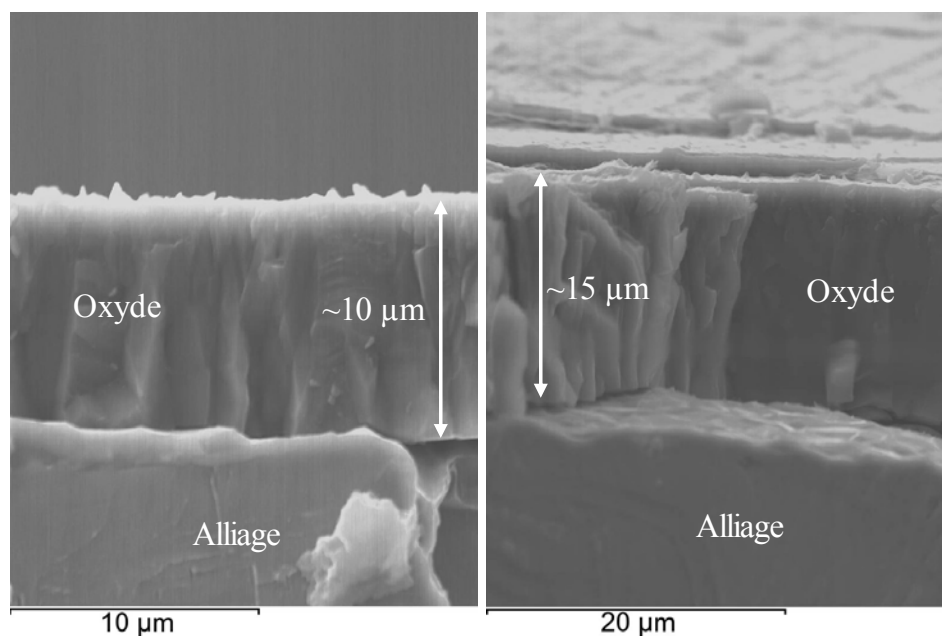


**Figure VI-33 :** Fractographies observées après oxydation isotherme à 1100°C sur les échantillons : (a) sgY.ssre; (b) sgY.re600; (c) sgLa.re800; (d) sgY.re1000, sous air, pendant 150h.

Ainsi, après la même durée d'oxydation (150 heures), l'épaisseur des couches d'oxyde développées sur les échantillons recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium est plus faibles que dans le cas de l'échantillon FeCrAl FeCrAl (épaisseur de la couche de l'ordre de 4 à 5  $\mu\text{m}$ ). Or, les prises de masses enregistrées lors de l'oxydation isotherme des échantillons recouverts de dépôts sol gel d'yttrium sont plus fortes que celle de l'échantillon FeCrAl modèle.

Ceci montre que les couches d'oxyde formées sur des échantillons recouverts d'yttrium se développent latéralement et augmentent leurs surfaces en formant des ondulations, tandis que la couche d'alumine formée sur l'échantillon modèle se développe en augmentant son épaisseur. Le **dépôt sol gel d'yttrium a donc pour effet d'augmenter le développement latéral de la couche d'alumine.**

## **G.2. Morphologie des fractographies observées sur l'échantillon contenant l'yttrium dans la masse**



**Figure VI-34 :** Fractographies observées après oxydation isotherme du FeCrAl-Y, à 1100°C, sous air pendant (a) 2 mois ; (b) 4 mois.

La *figure VI-34* montre les fractographies des couches d'oxyde formées à 1100°C pendant 2 mois et 4 mois sur l'alliage FeCrAl-Y. Pour l'échantillon de FeCrAl-Y oxydé pendant 2 mois, la couche d'oxyde montre une épaisseur totale de 10  $\mu\text{m}$  dont 1,5  $\mu\text{m}$  de grains équiaxes et 8,5  $\mu\text{m}$  de grains colonnaires. L'échantillon FeCrAl-Y oxydé pendant 4 mois révèle que la couche d'oxyde a une épaisseur de 15  $\mu\text{m}$  qui se compose de 1,5  $\mu\text{m}$  de grains équiaxes et 13,5  $\mu\text{m}$  de grains colonnaires. Dans les 2 cas, la couche externe de grains équiaxes garde une épaisseur constante. Au cours du temps **c'est l'épaisseur de la couche de grains colonnaires qui augmente.**

La couche d'oxyde développée sur l'alliage FeCrAl-Y montre une bonne adhérence, une structure plus colonnaire que celle obtenue dans le cas du FeCrAl modèle et une interface oxyde/métal plane. Cela montre que l'addition de l'yttrium dans la masse de l'alliage FeCrAl a pour effet de modifier le mode de diffusion des espèces formant la couche d'oxyde.

## H. Résumé des résultats

### H.1. Echantillons recouverts d'un dépôts sol gel d'yttrium

Dans le cas de l'alliage FeCrAl recouvert d'un dépôt sol gel d'yttrium, les analyses nous donnent les résultats suivants :

- Le dépôt sol gel d'yttrium avec ou sans recuit n'a pas pour effet d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde.
- Les recuits sous argon réalisés aux températures de 600, 800, 1000°C ont toujours pour effet d'augmenter la vitesse d'oxydation. Pour les échantillons recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium, la cinétique d'oxydation se compose de deux étapes ayant différentes valeurs de constantes paraboliques. Entre ces deux étapes d'oxydation, on observe un gain de masse relativement important.
- La nature des oxydes contenant l'yttrium, se formant au cours du recuit et pendant l'oxydation des échantillons, est récapitulée dans le *tableau VI-4*:

	sgLa.ssre	Sgla.re600	sgLa.re800	sgLa.re1000
Avant oxydation (0h)	néant	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub>	YAlO <sub>3</sub>
1h	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub>
5h	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
10h	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
30h	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	YAlO <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
150h	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>

**Tableau VI-4 :** Nature des oxydes, contenant le lanthane, détectés sur la surface des échantillons après recuit sous argon ou au cours de l'oxydation.

Au cours du temps, l'oxyde  $Y_2O_3$  se transforme assez rapidement en  $YAlO_3$ . Ce dernier se transforme lentement en  $Y_3Al_5O_{12}$ . **Plus la température initiale du recuit sous argon est élevée plus les transformations sont rapides lors de l'oxydation.**

- Après oxydation, l'yttrium est surtout présent à l'interface externe de la couche d'oxyde.
- Il n'y a jamais de whiskers d'alumine sur la surface des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium.
- La couche d'oxyde développée sur les échantillons recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium est généralement très convolutive. Les échantillons n'ayant pas subi de recuit et ceux recuits à  $600^\circ C$  présentent des niveaux de convolution moins importants que dans les cas des dépôts sol gel de lanthane et de cérium. Dans le cas de l'échantillon sgY.ssre, nous observons une structure duplex.
- La plupart des rides de la couche s'alignent parallèlement aux traces de polissage.
- Les couches d'oxyde formées sur des échantillons recouverts de dépôts sol gel d'yttrium se développent latéralement, tandis que la couche d'alumine formée sur l'échantillon modèle se développe en augmentant son épaisseur.

## **H.2. Echantillon contenant l'yttrium dans la masse**

Dans le cas de l'alliage FeCrAl-Y nous avons obtenu les résultats suivants :

- La couche d'oxyde développée sur le FeCrAl-Y montre une bonne adhérence.
- Les fractographies montrent une structure beaucoup plus colonnaire que celle obtenue dans le cas du FeCrAl modèle. La couche externe de grains équiaxes garde une épaisseur constante. Au cours du temps, c'est l'épaisseur de la couche sous forme de grains colonnaires qui augmente. L'interface oxyde/métal reste plane et exempte de cavités.
- L'addition d'yttrium dans la masse a pour effet de diminuer considérablement la vitesse d'oxydation et de conserver une cinétique parabolique.
- Les tests d'oxydation de longue durée montrent que l'yttrium est présent dans la couche d'oxyde sous la forme de phase  $Y_3Al_5O_{12}$ . Suivant la profondeur, l'alumine  $\alpha-Al_2O_3$  présente deux orientations cristallines différentes. Ceci correspond aux structures colonnaires ou équiaxes observées sur les fractographies.



# **DISCUSSION**

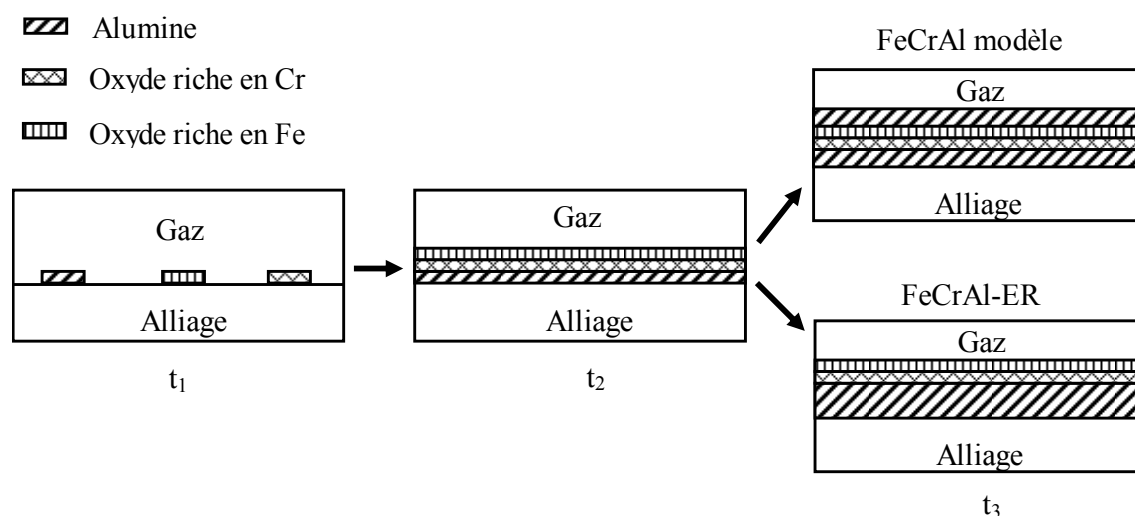
## DISCUSSION

### A. Mécanismes de croissance des couches d'alumine

L'ensemble de la bibliographie et de nos résultats expérimentaux, nous permet de décrire le processus d'oxydation à 1100°C de l'alliage modèle Fe-20Cr-5Al et des alliages en présence d'éléments réactifs (ER) FeCrAl-ER. [[Golyghtly 80](#), [Hiramatsu 99](#), [Engkvist 04](#), [Hou 04](#), [Pint 96](#), [Quadakkers 93](#), [Liu 00](#)].

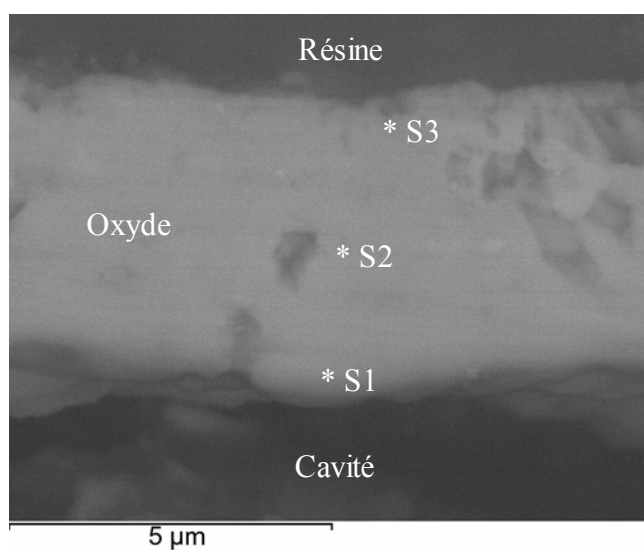
Il est généralement admis qu'au stade initial de l'oxydation, la formation de la couche d'oxyde stable sur le FeCrAl modèle se compose de 3 stades :

- Le stade initial d'oxydation ( $t = t_1$ ) : dès que le substrat est exposé à l'environnement, les oxydes de chrome, de fer et l'alumine se forment sur la surface de l'alliage FeCrAl.
- Le stade de formation d'une couche d'oxyde dite de « transition » sur toute la surface  $t$  ( $t = t_2$ ) : le potentiel de l'oxygène à l'interface métal/oxyde diminue à une valeur telle que seule l'alumine peut se développer. Une couche continue d'alumine se forme alors sous les oxydes formés initialement.
- Le stade de croissance de la couche d'alumine ( $t = t_3$ ) : la couche d'alumine se développe par la diffusion mixte. Les nouveaux oxydes se retrouvent en dessous et au dessus de la couche d'oxyde transitoire du 2<sup>ème</sup> stade.

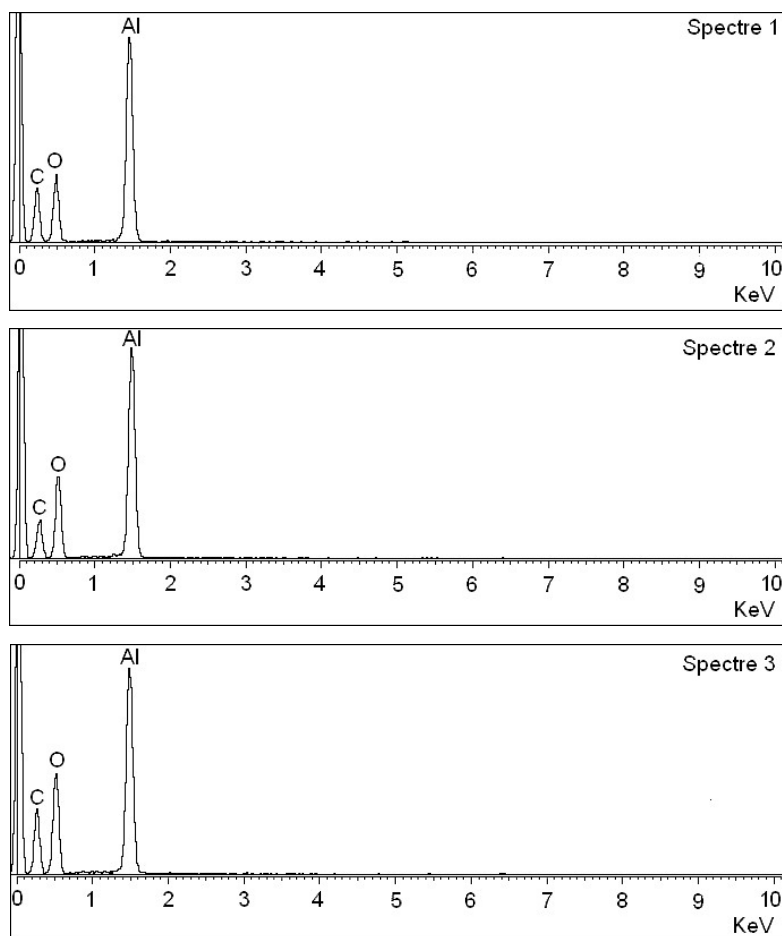


**Figure VII-1 :** Schéma de croissance d'une couche d'alumine pendant l'oxydation de l'alliage FeCrAl modèle et des alliages FeCrAl-ER à 1100°C sous air [Quadakkers 93].

Les résultats que nous avons obtenus lors de l'oxydation de FeCrAl modèle montrent que la composition de la couche formée n'est pas en accord avec ce qui est proposé par Quadakkers. Les figures VII-2 et VII-3 montrent que le fer et le chrome n'ont pas été détectés dans les couches formées sur le FeCrAl Modèle.



**Figure VII-2 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme sur l'alliage FeCrAl modèle sous air, pendant 150h, à 1100°C.



**Figure VII-3 :** Analyses EDS de la couche formée sur l'échantillon FeCrAl modèle.

La *figure VII-2* montre la coupe transversale observée après oxydation isotherme du FeCrAl modèle à 1100°C, pendant 150h. La couche d'oxyde possède une épaisseur d'environ 5  $\mu\text{m}$ , et la plupart de la couche est décollée du substrat. Les analyses EDS des parties : externes, internes et centrales de la couche montrent que la couche d'oxyde est composée uniquement de l'alumine, *figure VII-3*.

Dans le cas des alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Y certains auteurs proposent que l'élément réactif diffuse lentement depuis l'alliage au travers de l'oxyde jusqu'à l'interface oxyde/gaz. Au cours de la diffusion vers l'interface oxyde/gaz, les ions des éléments réactifs ségrègent aux joints de grains dans la couche d'alumine. Ces ions empêchent le transport externe des cations le long des joints de grains dans la couche d'oxyde. Donc, la présence de l'élément réactif a pour effet de

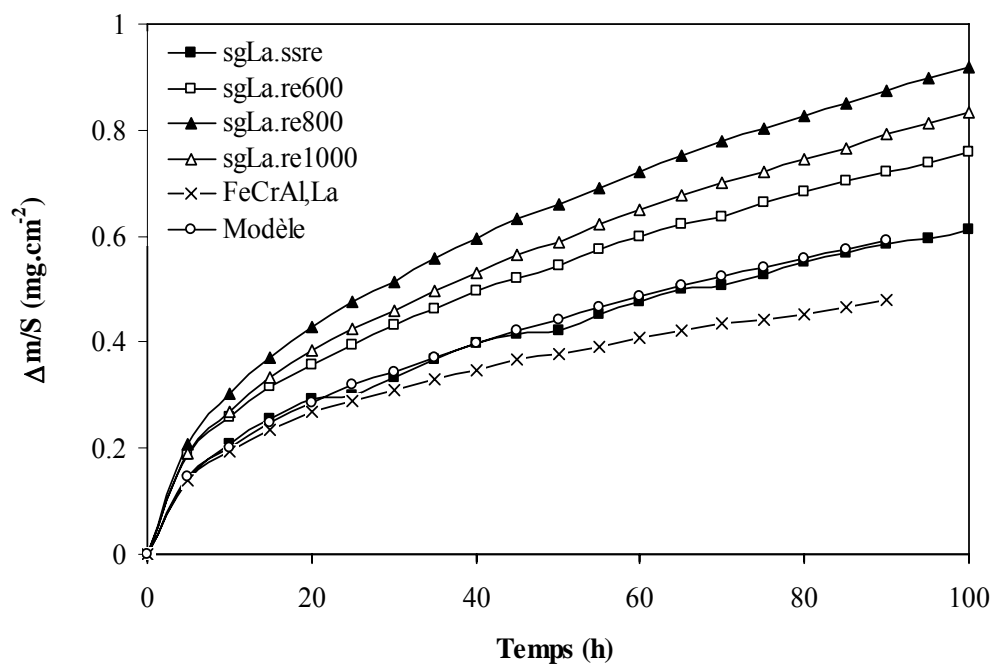
modifier le mode de croissance de la couche d'alumine. Dans ce cas, la **croissance** de la couche d'oxyde est **principalement due à la diffusion d'oxygène**. Au cours de la phase de croissance de la couche d'alumine ( $t = t_3$ ), les nouveaux oxydes se forment sous la couche d'oxyde de "transition".

Pour les alliages FeCrAl recouverts de dépôts sol gel de La, Ce et Y, le mode de croissance de la couche d'oxyde est généralement difficile à déterminer par l'analyse SNMS parce que la couche d'oxyde présente souvent un aspect convolutive. Il y a alors de fortes incertitudes quant à l'épaisseur de la couche et l'épaisseur analysée. Les résultats obtenus par Chevalier et al sont en accord avec le modèle de Rhines-Wolf [Rhines 70]. Selon ces auteurs, le processus comporte une conjonction de deux phénomènes : la diffusion interne de l'oxygène et de la diffusion externe des cations.

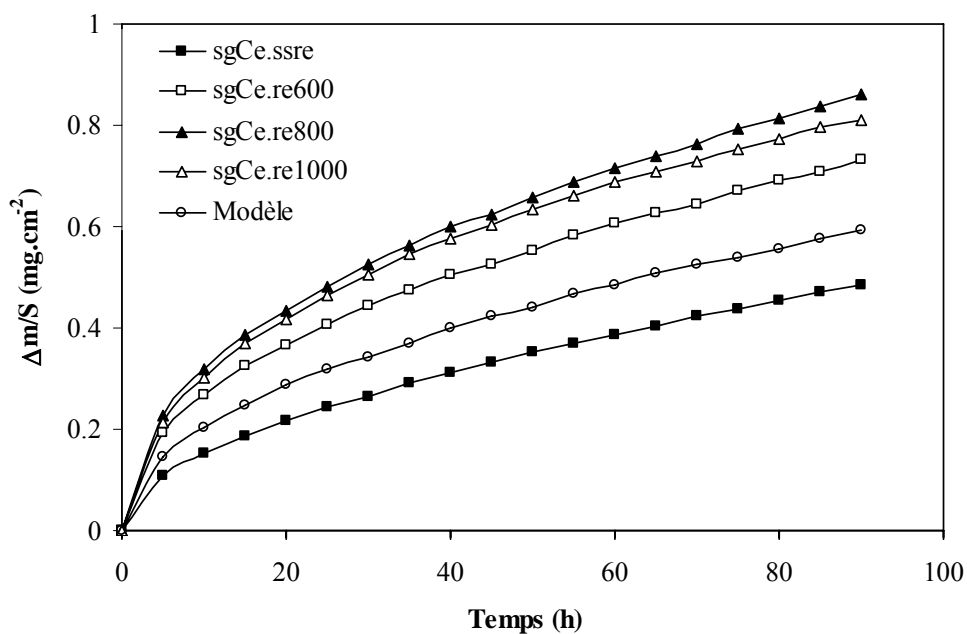
Quand le nouvel oxyde se forme le long des joints de grains qui se trouvent perpendiculaires à l'interface métal/oxyde, une contrainte latérale se produit et conduit à une ondulation de la couche d'oxyde. Dans le cas des alliages FeCrAl recouverts d'un dépôt sol gel de La, Ce ou Y, les convolutions dans la couche d'alumine seraient donc dues aux contraintes de croissance latérale. La croissance de la couche d'oxyde sur les alliages FeCrAl recouverts de dépôts sol gel de La, Ce ou Y serait donc due à **une diffusion mixte au sein de la couche**.

## **B. Effets du recuit sous argon des dépôts sol gel (La, Ce, Y) sur la cinétique d'oxydation isotherme**

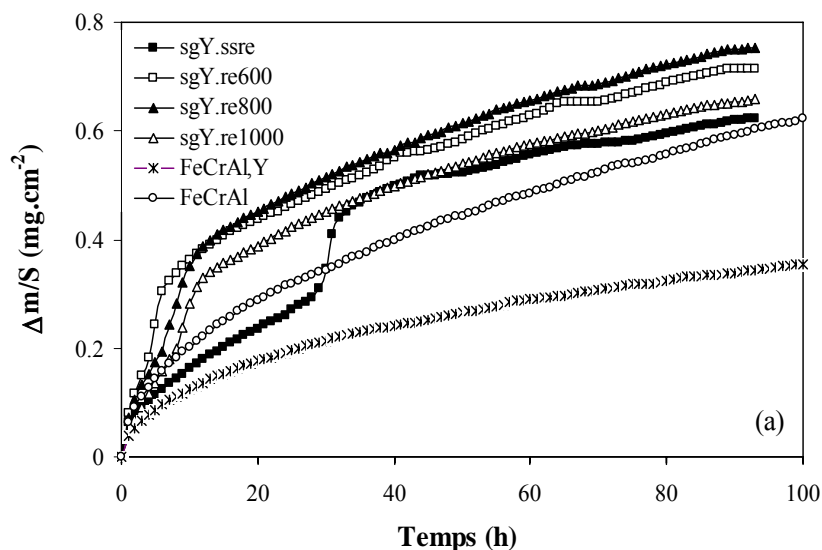
Pour tous les échantillons recouverts de dépôts sol gel de La, Ce ou Y, nous notons que les recuits sous argon réalisés aux températures de 600, 800, 1000°C ont toujours pour effet d'augmenter la vitesse d'oxydation (*Figures VII-4, VII-5 et VII-6*).



**Figure VII-5 : Lanthane** - Courbes de prise de masse à 1100°C des échantillons FeCrAl, sgLa.ssre, sgLa.re600, sgLa.re800, sgLa.re1000, FeCrAl-La.



**Figure VII-4 : Cérium** - Courbes de prise de masse à 1100°C des échantillons FeCrAl, sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000.



**Figure VII-6 : Yttrium** - Courbes de prise de masse à 1100°C des échantillons FeCrAl, sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000, FeCrAl-Y.

Nos analyses par DRX *in situ* montrent que **les recuits sous argon** aux températures de 600, 800, et 1000°C provoquent la formation des oxydes :  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou/et  $\text{LaAlO}_3$ ;  $\text{CeO}_2$ ;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et/ou  $\text{YAlO}_3$  sur la surface des échantillons (*figures IV-5, V-4 et VI-4*). Nous avons aussi observé que les vitesses d'oxydation de ces échantillons sont plus grandes que celles enregistrées dans le cas des échantillons qui n'ont pas subi de recuit préalable : sgLa.ssre, sgCe.ssre, sgY.ssre et FeCrAl (*Figures VII-4, VII-5 et VII-6*).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Hou [Hou 92] pour qui les oxydes d'éléments réactifs présentent principalement des défauts ponctuels d'oxygène. L'oxygène a donc la possibilité de diffuser au travers de ces particules d'oxyde d'éléments réactifs. Le gain de masse important observé peut être dû à une diffusion accélérée de l'oxygène au stade initial d'oxydation pendant lequel la surface de l'alliage est recouverte d'oxyde d'élément réactif en grande concentration.

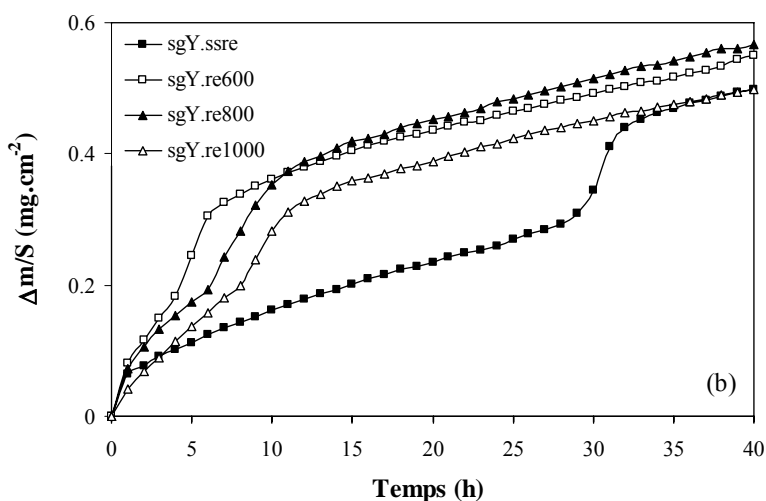
Mennicke et al [Mennicke 98] ne pensent pas que la présence des précipités de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG) aux joints de grains dans la couche d'oxyde ait une influence significative sur les propriétés de diffusion parce que leur densité est trop faible. Par contre ces auteurs ont observés la ségrégation d'yttrium aux joints de grains dans la couche. De plus, ils sont d'accord avec l'hypothèse qui suppose que la ségrégation des éléments réactifs réduit la diffusion externe des cations et provoque le changement du mécanisme de croissance en faveur d'une diffusion anionique.

Il est aussi possible d'expliquer l'augmentation de la vitesse d'oxydation par le fait que selon Forest trop de cérium accélère l'oxydation des alliages FeCrAl à 1100°C. Ce phénomène peut être alors rattaché à un effet de surdopage [Forest 95].

Dans le cas des dépôts sol gel, recuits ou non, la présence des oxydes mixtes des éléments réactifs aux joints de grains de la couche d'alumine n'a pas été mise en évidence. De plus les éléments réactifs sont retrouvés à l'interface externe de la couche d'alumine. Il semble donc que l'interprétation de Hou soit la plus appropriée pour expliquer les vitesses d'oxydation plus élevées en présence des dépôts sol gel. **Un gain de masse important peut être dû à une diffusion accélérée de l'oxygène au stade initial de l'oxydation alors que la surface de l'alliage est recouverte d'oxyde d'élément réactif en grande quantité.**

### **C. Etude du processus d'oxydation accélérée apparaissant au cours de l'oxydation en présence des dépôts sol gel d'yttrium**

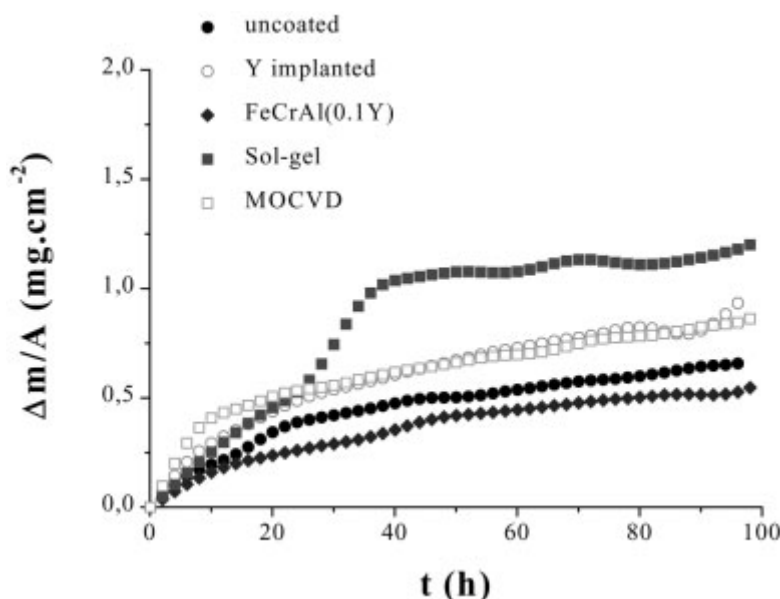
Les courbes de prise de masse enregistrées dans le cas des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium sont très particulières. La cinétique d'oxydation se compose de deux étapes ayant différentes valeurs des constantes paraboliques. Entre ces deux étapes d'oxydation, on observe une prise de masse rapide (*Figure VII-7*).



**Figure VII-7 :** Courbes de prise de masse à 1100°C des échantillons recouverts des dépôts sol gel contenant l'yttrium : sgYssre, sgLa.re600, sgY.re800, sgY.re1000.



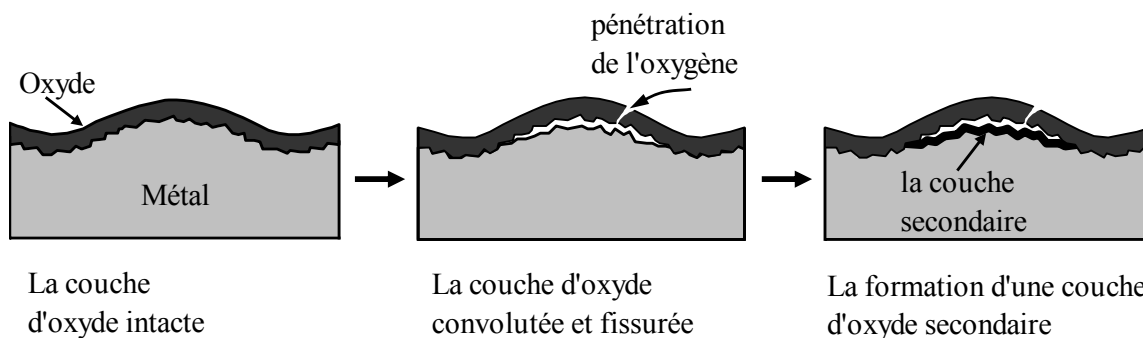
Chevalier et al [Chevalier 04 (2)] ont trouvé un phénomène identique lors de l'oxydation d'alliages FeCrAl recouverts d'un dépôt sol gel d'yttrium, *figure VII-8*. Selon ces auteurs, l'échantillon de FeCrAl recouvert de dépôt sol gel d' $Y_2O_3$  présente une prise de masse très importante après les 24 premières heures d'oxydation. Elle est suivie par un régime d'oxydation dont la vitesse est plus faible.



**Figure VII-8 :** Cinétique d'oxydation isotherme de l'alliage FeCrAl, sous air à 1100°C suivant les différents modes d'apport de l'yttrium [Chevalier 04 (2)].

Afin d'expliquer l'allure de ces courbes, Hou et al [Hou 92] proposent qu'au cours de l'oxydation, les ondulations de la couche d'oxyde peuvent provoquer des microfissurations. Ces microfissurations permettent alors à la pression partielle de l'oxygène dans les cavités présentes à l'interface interne d'être supérieure à celle de la pression de dissociation de l'alumine. En conséquence, une couche mince d'alumine peut se former sous la couche initiale à la surface de l'alliage mis à nu dans les cavités interfaciales.

Tolpygo [Tolpygo 98] a aussi observé que si le décollement de l'oxyde est accompagné de la fissuration, alors l'oxygène peut pénétrer dans l'espace interfacial entre la couche d'oxyde et le métal et former une couche d'oxyde secondaire, *figure VII-9*.



**Figure VII-9 :** Illustration schématique de la formation de la couche d’oxyde secondaire [Tolpygo 98 (2)].

**Dans notre étude, nous considérons que le phénomène d’accélération transitoire de la prise de masse est attribué aux ondulations de la couche d’oxyde qui s’accompagnent de microfissurations.**

Nous pouvons rappeler ici que nos résultats de cyclage thermique montrent que les dépôts sol gel d’yttrium conduisent toujours à des décollements de couche importants ce qui indique bien que la couche ne présente pas une bonne adhérence en présence de cet élément. Au stade initial de l’oxydation isotherme, la couche d’oxyde contenant l’élément réactif (yttrium) se forme, les contraintes de compression dues à la croissance latérale de la couche augmentent et provoquent un phénomène de convolution de plus en plus développé. Pendant ce stade, le comportement d’oxydation se conforme à la loi parabolique. L’énergie élastique stockée dans la couche d’oxyde est libérée par le décollement et la fissuration de la couche. La prise de masse brusque intervient au moment où l’oxygène pénètre dans l’espace interfacial entre la couche d’oxyde et le métal. L’oxygène entre alors directement en contact avec le substrat mis à nu et occasionne une augmentation brusque de la vitesse d’oxydation. La couche d’oxyde secondaire se forme très rapidement. Lorsque la couche secondaire est complètement formée les fissures sont comblées et la vitesse d’oxydation redevient plus faible. Par la suite, de petites ondulations sont encore visibles sur la courbe et traduisent certainement des phénomènes de fissurations périodiques spontanées avec une amplitude plus faible.

## **D. Mécanisme de formation des oxydes mixtes contenant les éléments réactifs déposés sur le FeCrAl modèle par la méthode sol gel**

### **D.1. Formation de l'alumine sur l'alliage FeCrAl modèle**

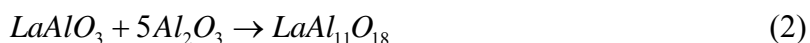
A 1100°C, nos analyses DRX montrent que l'on ne forme pas d'alumines de transition. Ces résultats sont en accord avec les études qui montrent que la principale alumine qui se forme au-dessus de 1100°C est l'alumine  $\alpha$ . C'est à cette alumine que l'on attribue les propriétés les plus protectrices. En effet, à des températures plus faibles, des alumines de transitions ( $\gamma$ ,  $\delta$  ou  $\theta$ ) peuvent se former mais n'apportent pas une bonne stabilité à la couche d'oxyde [Jedlinski 93, Cueff 01, Kadiri 05, Prasanna 96]. En oxydant les alliages à 1100°C, nous évitons la transition de phase, des alumines  $\gamma$ ,  $\delta$  ou  $\theta$  en alumine  $\alpha$ . Ces transitions de phase sont néfastes car elles peuvent provoquer les contraintes de contraction dans la couche d'alumine et des fissurations [Kadiri 05, Stott 95, Huntz 08].

### **D.2. Mécanisme de formation des oxydes mixtes contenant le lanthane déposé sur l'alliage FeCrAl modèle**

Les figures IV-5 (a, b, c, d) montrent respectivement les diffractogrammes *in situ* lors de l'oxydation des échantillons sgLa.ssre, sgLa.re600, sgLa.re800 et sgLa.re1000. Les diffractogrammes *in situ* montrent que pendant les 2 premières heures d'oxydation, l'intensité des pics de  $\text{La}_2\text{O}_3$  diminue rapidement alors que celle des pics de  $\text{LaAlO}_3$  augmente. Ceci signifie qu'une transformation complète de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en  $\text{LaAlO}_3$  se produit selon la réaction (1) [Barrera 99, Barrera 07, Zhang 00, Adak 97].



Par ailleurs, les analyses DRX sous incidence rasante obtenues sur les échantillons qui ont été oxydés pendant 150 h montrent que  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  se forme de façon importante (figure IV-6). Cela montre que  $\text{LaAlO}_3$  se transforme progressivement au cours de l'oxydation en un oxyde mixte plus riche en aluminium,  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  selon la réaction (2):



L'oxyde mixte  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  a été décrit par les autres auteurs [Barrera 99, Barrera 07, Haack 92, Wu 01]. Selon R.C. Ropp et B. Carroll [Ropp 80], la transformation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en  $\text{LaAlO}_3$  s'effectue rapidement, alors que la transformation de  $\text{LaAlO}_3$  en  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  se fait plus lentement. Après 150 h d'oxydation, nos résultats montrent que la réaction (2) a eu le temps de se produire de façon appréciable. Selon T.S. Key [Key 05], le mélange  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  peut donner deux phases à l'équilibre : une phase pérovskite  $\text{LaAlO}_3$  et un oxyde  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ . D'autres auteurs ont proposé que différents facteurs influencent la formation préférentielle de  $\text{LaAlO}_3$  et/ou de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  à partir du mélange  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . La formation relative de ces deux oxydes dépend de : la proportion entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [Nair 00], la durée de réaction [Zhang 00], la température [Key 05], la pression d'oxygène [Zhang 00] et de la méthode de préparation des précurseurs des deux oxydes [Ropp 80]. Selon nos résultats, nous pensons que la formation prédominante de chaque oxyde contenant le lanthane est régie par la température, le temps et la proportion entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur la surface des échantillons.

Dans le cas de l'échantillon sgLa.ssre (sans recuit) (*figure IV-5(a)*), les oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forment en même temps au début de l'oxydation à 1100°C sous air. L'alumine se forme très vite à cause de la pression partielle en oxygène relativement élevée dans l'air. Ainsi, la proportion d'alumine formée dans la couche est assez élevée pour induire directement la formation de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ .

Pour les échantillons recuits sous argon,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forment grâce à la pression résiduelle en oxygène présente dans l'argon (2 ppm  $\text{O}_2$  et 3 ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ). L'alumine se forme sur la surface des échantillons par la réaction d'oxydation de l'aluminium et l'oxyde  $\text{La}_2\text{O}_3$  se forme par la cristallisation du dépôt sol gel. Nous observons que la température de recuit sous argon a une grande influence sur la composition des oxydes revêtus (*figure IV-6 b, c, d*). La température de recuit à 1000°C favorise la formation de  $\text{LaAlO}_3$  grâce à la réaction (1) qui est rapide à haute température [Barrera 99, Zhang 00]. À plus basses températures de recuit sous argon (600 et 800 °C), nos résultats montrent que  $\text{La}_2\text{O}_3$  ne se transforme pas complètement en  $\text{LaAlO}_3$  et reste

présent sur la surface. **Les plus basses températures de recuit ne sont pas favorables à la formation de  $\text{LaAlO}_3$  parce que la vitesse de la réaction (1) est plus faible.**

Nos résultats indiquent que les échantillons revêtus d'un dépôt sol gel de lanthane et recuits sous argon ont les **valeurs des constantes paraboliques plus élevées** que celles obtenues dans le cas du FeCrAl modèle et de l'échantillon revêtu non recuit. La formation  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  est détectée après une longue durée d'oxydation. Ces résultats sont en accords avec ce qui a été proposé par Jalajakumari Nair et al [Nair 00] qui indiquent que **la formation de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  dans le mélange  $\text{La}_2\text{O}_3$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  provoque la croissance de la taille des grains d'oxyde et de la porosité de la couche d'oxyde ce qui augmente la vitesse d'oxydation.**

Nos résultats montrent également que l'augmentation de la température du recuit sous argon a pour effet de réduire la quantité initiale de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur le substrat et d'améliorer l'adhérence de la couche. Néanmoins, les résultats de la DRX sous incidence rasante montrent qu'à la suite des oxydations de longue durée il y a toujours une augmentation continue de la quantité de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la couche. Au cours du temps, ceci favorise la transformation de  $\text{LaAlO}_3$  en un oxyde mixte  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  qui est considéré comme un oxyde moins protecteur.

**Par contre, la bonne adhérence des couches d'alumine après un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  semble être bien liée à la présence de  $\text{LaAlO}_3$  sur la surface initiale.**

### **D.3. Interprétation de l'absence de formation des oxydes mixtes contenant le cérium sur le FeCrAl modèle**

Pour les échantillons recouverts de dépôts sol gel de cérium : sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800 et sgCe.re1000, les résultats de DRX *in situ* et les analyse effectuées après 150 heures d'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$  montrent que le cérium ne forme pas un composé avec l'aluminium ni avec les autres éléments de l'alliage. Seul l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  (JCPDS 43-1002) se forme à la surface et reste localisé à l'interface externe. Cet oxyde est connu pour avoir très peu de possibilité de former des oxydes mixte lors des oxydations sous air [Buscail 1995]. Nos résultats sont aussi en accord avec ceux de Paül et al [Paül 2001] qui ont montré qu'en présence de dépôts sol gel de lanthane,  $\text{LaAlO}_3$  se forme sur les alliages d'alumino-formeurs alors que les dépôts de cérium conduisent uniquement à la formation de  $\text{CeO}_2$ .

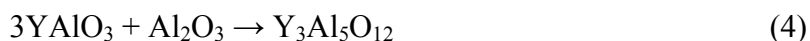
Des dépôts d'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  ont aussi été testés en tant que revêtements d'alliages alumino-formeurs oxydés à haute température. Les dépôts ont été réalisés sur les alliages par microémulsion dans le but d'obtenir des nanoparticules de cériine dans la gamme des 5 nm en utilisant le bis-(2-ethylhexyl) sulphasuccinate de sodium (AOT) comme tensioactif. Il a été montré que **les particules nanocristallines de cériine non agglomérées sont plus efficaces** que les particules agglomérées dans le cas d'une protection contre l'oxydation à haute température. Ceci pourrait expliquer pourquoi les recuits sous argon aux plus hautes températures semblent être plus mauvais qu'avec le recuit à  $600^\circ\text{C}$  dans la mesure où les températures de recuit plus élevées conduisent à un grossissement des grains d'oxyde et à une plus grande porosité [Patil 2002].

#### **D.4. Mécanisme de formation des oxydes mixtes contenant l'yttrium sur le FeCrAl modèle**

Pour les échantillons recouverts de dépôts sol gel d'yttrium : sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800 et sgY.re1000, les analyses par DRX *in situ* (figure VI-4) ou sous incidence rasante (figure VI-5) montrent les transformations de la phase  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sous la forme d'oxydes mixtes :  $\text{YAlO}_3$  et  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  selon la réaction (3) [Cueff 04, Issartel 03 (2)] :



$\text{YAlO}_3$  présente une structure de type pérovskite (YAP). Il se transforme progressivement au cours de l'oxydation en un oxyde mixte plus riche en aluminium,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  de structure grenat (YAG) selon la réaction (4) [Cueff 04, Issartel 03 (2)]:



La présence de l'oxyde  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  a été souvent décrite par de nombreux auteurs dans des études relatives à l'oxydation d'alliages métalliques dopés à l'yttrium [Mennicke 98, Amano 02, Loudjani 96].

Pour tous les alliages recouverts de dépôts sol gel, y compris dans le cas des éléments La, Ce et Y, les analyses DRX sous incidence rasante montrent également que les éléments réactifs se trouvent **sur la surface externe** de la couche d'alumine de ces alliages après 150 heures d'oxydation isotherme. Les analyses DRX sous incidence rasante sont en accord avec les observations MEB – EDS des coupes transversales qui montrent aussi la présence des éléments réactifs à l'interface externe.

Les analyses par DRX sur la surface des échantillons qui ont été oxydés durant **50 cycles thermiques** ont également été réalisées. Ces résultats ne montrent **aucune présence d'éléments réactifs sur la surface**. Cela montre que les éléments réactifs présents dans les dépôts ont été perdus à l'occasion de l'**écaillage progressif de la couche d'alumine**.

Par ailleurs, l'analyse par DRX de la surface des échantillons après 50 cycles thermiques (*figures VII-13, 14 et 15*) montre généralement la présence de la chromine. La formation d'une couche de chromine lors de l'oxydation cyclique des alliages FeCrAl, a été abordée dans les études de Ishii et Hiramatsu [[Ishii 00](#), [Hiramatsu 99](#)].

Selon ces auteurs, l'oxydation des feuilles fines d'alliages FeCrAl se compose de 3 stades. Pendant le premier stade, une couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se forme, s'épaissit, et la feuille d'alliage est appauvrie en aluminium ; dans le second stade, une couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se forme sous la couche de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le troisième stade correspond au "breakaway".

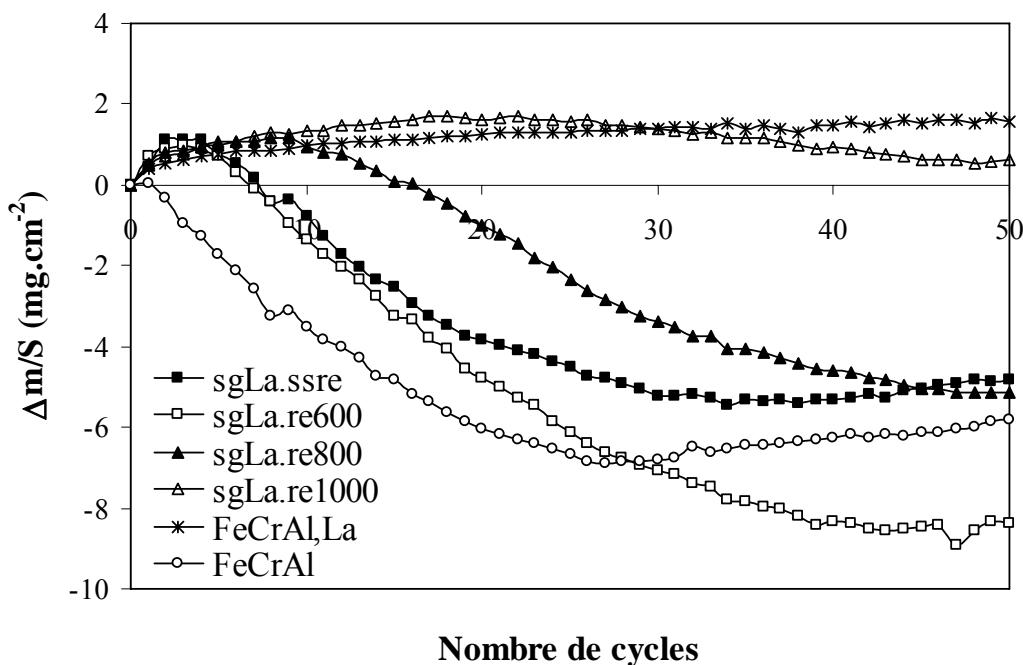
Dans notre cas, l'oxydation catastrophique "breakaway" ne s'est pas produite car les échantillons sont épais, mais le taux de perte d'aluminium dans l'alliage est très variable suivant les différents modes de traitement de surface. Le phénomène de perte d'aluminium sera décrit dans la section prochaine.

### **E. Influence de la température du recuit sous argon des dépôts sol gel sur l'adhérence des couches d'oxyde**

Dans le cas de nos échantillons recouverts des dépôts sol gel, les études par EDS et DRX sous incidence rasante montrent que les éléments réactifs se trouvent à l'interface externe de ces couches. Il est alors possible que lorsque ces couches d'oxyde s'écaillent, la surface des échantillons ne soit plus dopée. Ainsi l'oxydation de l'alliage ne devrait plus être plus influencée

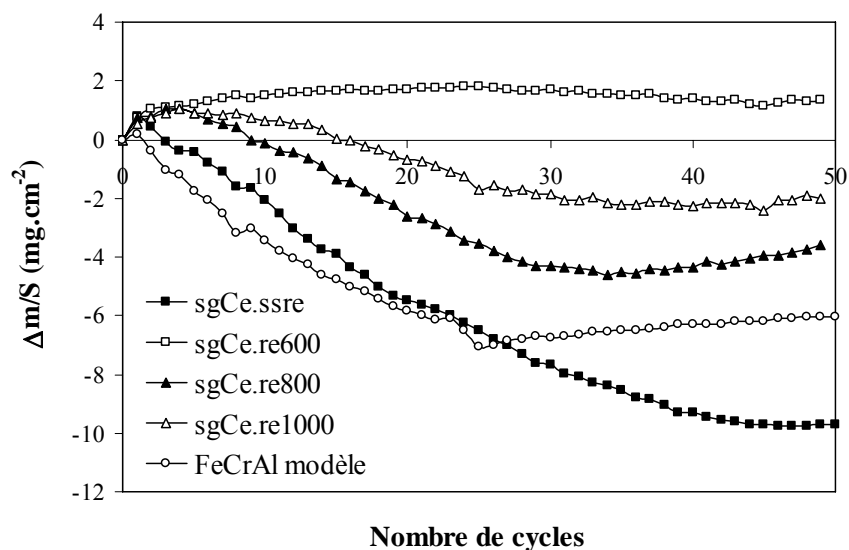
par les éléments réactifs. Toutefois l'existence de ces couches initiales influence tout de même le caractère protecteur même quand la couche subit des écaillages importants.

L'étude de l'influence des cycles thermiques nous montre l'effet des différentes méthodes de traitement de surface sur le caractère protecteur de la couche d'oxyde (*figures VII-10, 11 et 12*).

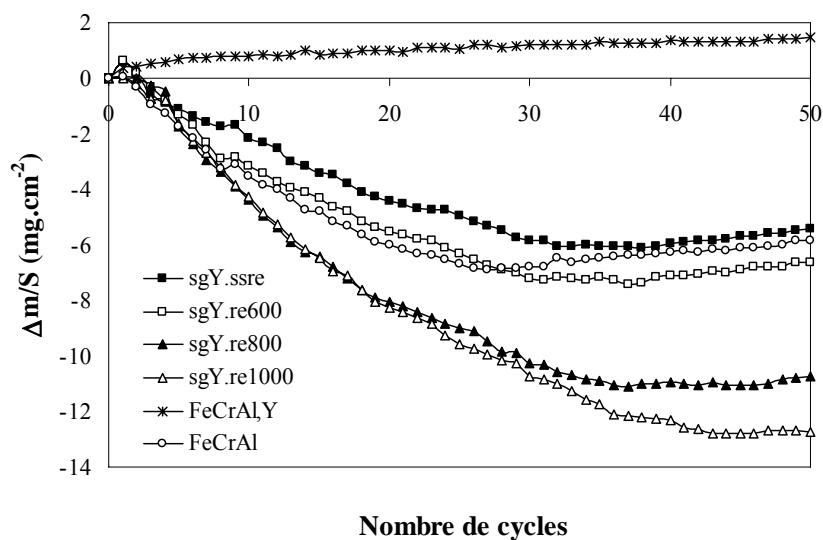


**Figure VII-10 :** Cinétiques d'oxydation cyclique (20h + 4h) à 1100°C. Variation de masse des échantillons : FeCrAl modèle, sgLa.ssre, sgLa.re600, sgLa.re800, sgLa.re1000, FeCrAl-La.





**Figure VII-11 :** Cinétiques d'oxydation cyclique à 1100°C. Variation de masse pour les échantillons : FeCrAl modèle, sgCe.ssre, sgCe.re600, sgCe.re800, sgCe.re1000.



**Figure VII-12 :** Cinétiques d'oxydation cyclique (20 + 4h) à 1100°C. Variation de masse pour les échantillons : FeCrAl modèle, sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800, sgY.re1000, FeCrAl-Y.

A partir de ces courbes nous prenons en compte la perte de masse des échantillons comme le témoin de l'effet protecteur des modes de traitement de surface : plus la perte de masse est faible, plus l'alliage est protégé.

### **E.1. Cas des couches peu adhérentes**

Dans le cas des trois éléments étudiés (La, Ce et Y), tous les courbes cinétiques de cyclage thermique (à l'exception des cas sgLa.re1000 et sgCe.re600) se composent de trois étapes :

- **la prise de masse initiale** : du début de l'oxydation jusqu'au cycle à partir duquel la masse de l'échantillon commence à diminuer. C'est le stade de formation et de croissance de la couche d'alumine en présence de la couche d'oxyde initiale contenant l'élément réactif.
- **les pertes de masse** : période à partir du premier cycle qui induit les pertes de masse jusqu'au cycle pour lequel la masse la plus faible est atteinte. C'est le stade au cours duquel la couche est le siège de décollements. Durant ce stade on assiste à la formation de la couche d'alumine et à un écaillage de celle-ci après chaque cycle thermique. Au cours de ce stade, la masse perdue par cycle diminue régulièrement.
- **un palier** : ce stade débute à compter du cycle pour lequel la masse minimale de l'échantillon est atteinte. On observe alors une stabilité de la masse de l'échantillon ou un léger gain de masse de l'échantillon. Cela peut être dû à une compensation des pertes de masse par un gain ou à un arrêt des décollements de la couche d'alumine qui n'est plus formée par épuisement de l'aluminium du substrat.

La longueur du 1<sup>er</sup> stade est typique de la durée de vie de la couche d'oxyde initiale contenant l'élément réactif. C'est le témoin de l'effet bénéfique des différents modes de traitement de surface.

Le 2<sup>ème</sup> stade est typique de la vitesse de perte de masse de l'échantillon, ou la vitesse de diffusion externe de l'aluminium. Plus cette vitesse est élevée et plus la pente est négative moins l'échantillon est protégé.

Dans le cas de l'alliage Fe-20Cr-5Al modèle, les éléments Al, Cr, Fe ont différentes affinités pour l'oxygène, donc, l'oxydation sélective de chaque élément dépend de deux facteurs : la

concentration de chaque élément dans l'alliage [Hiramatsu 99] et leur affinité pour l'oxygène en présence [Golightly 80]. L'aluminium est l'élément qui a l'affinité la plus élevée pour l'oxygène, c'est pourquoi même avec la concentration la plus faible de l'alliage (5% en masse) il est toujours oxydé en priorité. Différents auteurs [Golightly 80, Hiramatsu 99, Quadakkers 91 (2)] proposent qu'au stade initial de l'oxydation, le substrat est exposé à l'environnement, les oxydes de fer, la chromine et l'alumine se forment sur la surface de l'alliage FeCrAl. Après la germination de ces oxydes, la formation des oxydes riches en fer est rapidement contrariée par la diffusion de chrome vers la surface externe qui favorise le développement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Cela provoque la diminution du potentiel de l'oxygène à l'interface métal/oxyde et favorise l'oxydation sélective de l'aluminium.

Toutefois, en oxydation cyclique, l'alumine qui se forme subit des décollements à chaque cycle. L'oxydation de l'aluminium sur les surfaces de l'alliage mises à nu provoque la **diminution de la concentration de l'aluminium** à l'interface métal/oxyde et dans l'alliage lui même. Par ailleurs, la diffusion du chrome vers la surface externe [Golightly 80] pourrait provoquer une concentration en chrome à l'interface métal/oxyde plus élevée que celle présente au sein d'alliage. De plus, la partie de la surface de l'alliage qui est mise à nu se trouve exposée à l'air libre ce qui permet à la chromine de se former et de s'épaissir sur les zones appauvries en aluminium.

Nos résultats montrent que la **présence de la chromine** est effectivement observée sur les figures de DRX obtenues sur les échantillons qui ont subi 50 cycles thermiques et qui présentent une mauvaise adhérence de la couche d'alumine (*figures VII-13, 14 et 15*). Dans le cas où les cycles thermiques ne conduisent **pas à des décollements** de couche, **seule l'alumine est observée** par DRX après 50 cycles thermiques (sgCe.re600 et sgLa.re1000).

Les tableaux VII-1, 2 et 3 donnent les valeurs calculées des pertes d'aluminium après 50 cycles thermiques. Ces calculs supposent que seule l'alumine se décolle lors de la phase de perte de masse.

Les calculs montrent que la perte d'aluminium dans l'alliage est importante et que quand la concentration en aluminium diminue, elle ne conduit plus à la formation d'une couche

d'alumine. A ce moment là, l'alliage atteint un stade où la masse de l'échantillon devient stable. La couche d'alumine ne se formant plus, elle ne subit plus non plus de décollements.

Echantillons	$M_o$ (mg)	$M_{ox}$ (mg)	$\Delta M = M_o - M_{ox}$ (mg)	$\%Al = \frac{\Delta M}{M_o}$ (%)
FeCrAl (1)	1027,0	1002,5	24,5	2,4
FeCrAl (2)	967,8	943,1	24,7	2,5
sgLa.ssre (1)	1137,4	1116,1	21,3	1,9
sgLa.ssre (2)	994	975	19,0	1,9
sgLa.re600 (1)	1657,1	1619,6	37,5	2,2
sgLa.re600 (2)	1383,9	1352,7	31,2	2,2
sgLa.re800 (1)	1033,9	1019,2	14,7	1,4
sgLa.re800 (2)	1214,2	1195,8	18,4	1,5
sgLa.re1000 (1)	1463,2	1463,5	- 0,3	--
sgLa.re1000 (2)	979,5	981,5	- 2,0	--

**Tableau VII.1** : Masse d'aluminium perdue calculée à la fin du deuxième stade de la courbe de cyclage thermique des échantillons recouverts de dépôts sol gel de **lanthane**.  $M_o$  est la masse initiale de l'échantillon,  $M_{ox}$  est la masse de l'échantillon qui a perdu sa couche d'oxyde.

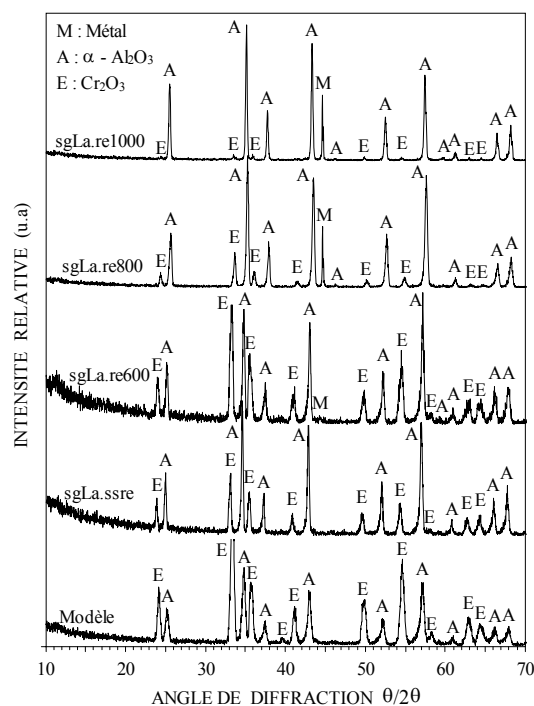
Echantillons	$M_o$ (mg)	$M_{ox}$ (mg)	$\Delta M = M_o - M_{ox}$ (mg)	$\%Al = \frac{\Delta M}{M_o}$ (%)
FeCrAl (1)	1027,0	1002,5	24,5	2,4
FeCrAl (2)	967,8	943,1	24,7	2,5
sgCe.ssre (1)	1651,4	1614,6	36,8	2,2
sgCe.ssre (2)	1658,2	1620,8	37,4	2,2
sgCe.re600 (1)	1280,1	1284,3	- 4,2	--
sgCe.re600 (2)	1583,3	1582,5	0,8	--
sgCe.re800 (1)	1353,4	1336,9	16,5	1,2
sgCe.re800 (2)	1169,5	1154,4	15,1	1,3
sgCe.re1000 (1)	971,2	963	8,2	0,8
sgCe.re1000 (2)	1128,6	1116,7	11,9	1,0

**Tableau VII.2** : Masse d'aluminium perdue calculée à la fin du deuxième stade de la courbe de cyclage thermique des échantillons recouverts de dépôts sol gel de **cérium**.  $M_o$  est la masse initiale de l'échantillon,  $M_{ox}$  est la masse de l'échantillon qui a perdu sa couche d'oxyde.

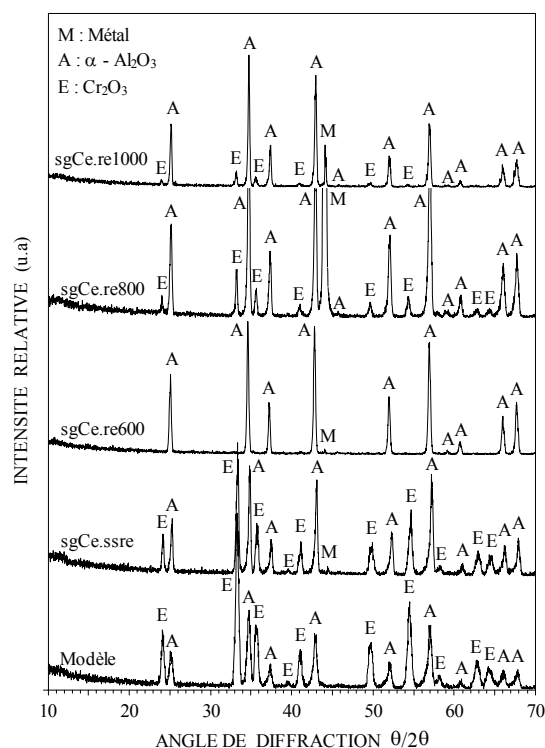
Echantillons	$M_o$ (mg)	$M_{ox}$ (mg)	$\Delta M = M_o - M_{ox}$ (mg)	$\%Al = \frac{\Delta M}{M_o}$ (%)
FeCrAl (1)	1027,0	1002,5	24,5	2,4
FeCrAl (2)	967,8	943,1	24,7	2,5
sgY.ssre (1)	991,3	970,0	21,3	2,1
sgY.ssre (2)	1365,8	1335,0	30,8	2,2
sgY.re600 (1)	1129,3	1102,8	26,5	2,3
sgY.re600 (2)	1531,9	1492,4	39,5	2,6
sgY.re800 (1)	1563,5	1523,7	39,8	2,5
sgY.re800 (2)	1396,8	1360,3	36,5	2,6
sgY.re1000 (1)	1828,3	1779,5	48,8	2,6
sgY.re1000 (2)	1510,8	1472,4	38,4	2,5

**Tableau VII.3** : Masse d'aluminium perdue calculée à la fin du deuxième stade de la courbe de cyclage thermique des échantillons recouverts de dépôts sol gel d'yttrium.  $M_o$  est la masse initiale de l'échantillon,  $M_{ox}$  est la masse de l'échantillon qui a perdu sa couche d'oxyde.

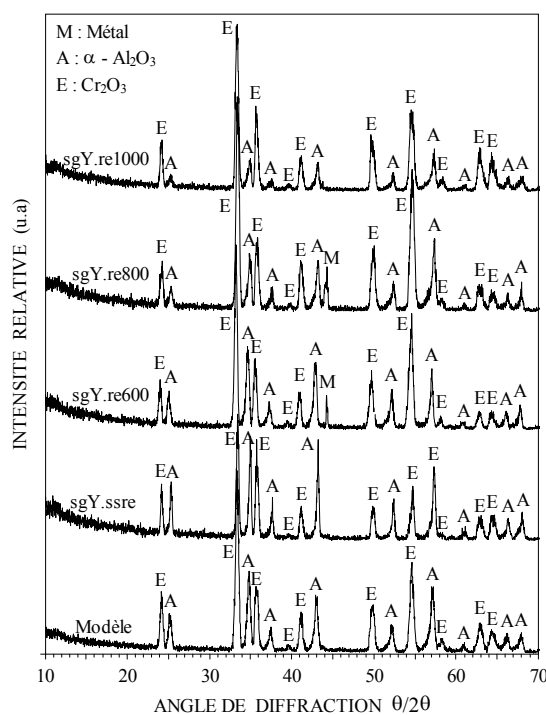
Les résultats de la DRX, que nous avons obtenu sur la surface des échantillons après 50 cycles thermiques sont présentés sur les figures VII-13, VII-14 et VII-15. Elles montrent que quand la couche d'alumine s'est décollée, une couche de chromine se forme à sa place sur la surface des échantillons.



**Figure VII-13** : Analyse par DRX après 50 cycles thermiques d'oxydation (20 + 4h) à 1100°C sur le FeCrAl modèle en présence de lanthane.



**Figure VII-14 :** Analyse par DRX après 50 cycles thermiques d'oxydation (20 + 4h) à 1100°C sur le FeCrAl modèle en présence de **cérium**.



**Figure VII-15 :** Analyse par DRX après 50 cycles thermiques d'oxydation (20 + 4h) à 1100°C sur le FeCrAl modèle en présence **d'yttrium**.

## **E.2. Couches adhérentes (sgCe.re600 et sgLa.re1000)**

Par contre, dans le cas des échantillons sgLa.re1000 et sgCe.re600 les tests d'oxydation cyclique montrent un comportement particulièrement bon. La quantité d'aluminium perdue lors de l'oxydation cyclique de ces échantillons est négligeable après 50 cycles thermiques car les pertes de masse sont très faibles. Les analyses DRX effectuées après 50 cycles (*figures VII-13 et VII-15*) montrent que la couche d'alumine est seule présente ou très majoritaire à la surface de l'échantillon.

**Dans le cas de l'échantillon sgCe.re600**, les observations microscopiques montrent que la couche d'oxyde développée sur cet échantillon après 150 heures d'oxydation isotherme est **très convolutive**. La formation continue des nouveaux oxydes aux joints de grains développe les contraintes de croissance dans la couche. Dans ce cas, **la bonne protection n'est pas liée pas à la réduction du niveau de convolution dans la couche**. Dans le cas des échantillons **sgCe.re600**, si **la bonne adhérence** de la couche d'alumine **ne peut pas être attribuée à la présence d'un oxyde mixte** formé avec le cérium, il est possible que la relaxation des contraintes thermiques soit favorisée dans la couche très convolutive. En effet, selon Golightly [[Golightly 80](#)] l'ondulation de la couche est un mode de déformation par lequel les contraintes peuvent être réduites. Par conséquent elle peut servir en tant que **processus de relaxation, menant à une diminution de la contrainte** moyenne dans la couche d'oxyde.

Par ailleurs, il a été montré par Patil que les particules nanocristallines de cérine non agglomérées sont plus efficaces que les particules agglomérées dans le cas d'une protection contre l'oxydation à haute température. Ceci pourrait expliquer pourquoi les recuits sous argon aux plus hautes températures semblent être plus mauvais que le recuit à 600°C dans la mesure où les températures élevées conduisent à un grossissement des grains de cérine [[Patil 2002](#)].

**Dans le cas du lanthane** les analyses DRX *in situ* ont montré que les plus basses températures de recuit ne sont pas favorables à la formation  $\text{LaAlO}_3$  parce que la vitesse de la réaction (1) est alors trop faible [[Barrera 99](#), [Zhang 00](#)]. Nos résultats montrent également que l'augmentation de la température de recuit sous argon (1000°C) a pour effet de réduire la quantité initiale de  $\text{La}_2\text{O}_3$

sur le substrat et d'améliorer l'adhérence de la couche. La corrélation que nous pouvons faire entre la bonne adhérence de la couche et la présence majoritaire de  $\text{LaAlO}_3$  sur la surface obtenue après recuit sous argon à  $1000^\circ\text{C}$  montre que cette phase **apporte une bonne protection**.

**Par contre** au cours du temps  $\text{LaAlO}_3$  se transforme lentement en un oxyde mixte  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  qui est considéré comme un oxyde moins protecteur car **la formation  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$  provoque la croissance de la taille des grains d'oxyde et de la porosité de la couche d'oxyde, et donc augmente la vitesse d'oxydation** [Nair 00].

#### **F. Mécanismes d'action des éléments réactifs (La, Y en tant qu'éléments d'alliage) sur la diffusion dans les couches d'oxyde**

Selon la théorie de la ségrégation dynamique, les ions des éléments réactifs qui ségrégent aux joints de grains diffusent vers l'extérieur plus lentement que les cations aluminium et empêchent ainsi le transport externe des cations le long des joints de grains dans la couche d'oxyde. Ce blocage de la diffusion des ions aluminium provoque la diminution de la constante parabolique de la réaction d'oxydation [Pint96]. Cette interprétation a été avancée par d'autres auteurs. Lors de l'oxydation l'alliage FeCrAl contenant l'yttrium dans la masse, Mennicke et al [Mennicke 98] montrent que la ségrégation des ions yttrium aux joints de grains de l'oxyde et à l'interface métal/oxyde, modifie les propriétés de transport de l'aluminium (blocage de la diffusion cationique et réduction de la vitesse d'oxydation de l'alliage). Pour le lanthane, les études de Ishii et Hiramatsu [Ishii 00, Hiramatsu 99] montrent également l'effet de cet élément réactif sur le blocage de la diffusion d'aluminium. Selon ces auteurs, ce blocage a pour effet d'augmenter la durée de vie d'une feuille fine ( $50\mu\text{m}$ ) de FeCrAl-La avant l'oxydation accélérée « breakaway » qui se produit lors de l'oxydation cyclique à haute température, sous air.

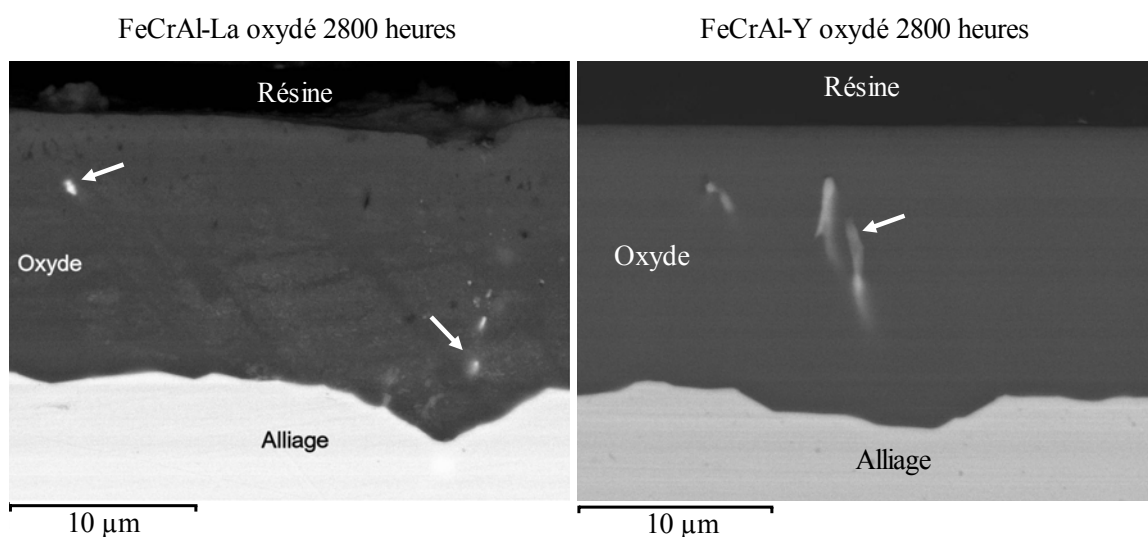
Ces résultats sont en accord avec nos observations qui montrent que la présence du lanthane ou de l'yttrium **en tant que l'élément d'alliage**, a pour effet de diminuer la vitesse d'oxydation isotherme. De plus, l'observation des coupes transversales (*figure VII-16*) montre que le lanthane et l'yttrium se concentrent à des niveaux élevés, localisés dans la couche d'alumine après des tests de longue durée. Ceci indique également que le mécanisme implique une diffusion lente de



ces éléments réactifs vers l'interface externe et leur ségrégation aux joints de grains de l'alumine formée sur les alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Y.

Lors des essais de cyclage thermique, les alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Y présentent des couches d'alumine très adhérentes. Il n'y a aucune perte de masse après 50 cycles thermiques. Cela montre que l'addition de l'élément réactif dans la masse de l'alliage a pour effet d'améliorer nettement l'adhérence de la couche. Cet effet a été étudié par un grand nombre d'auteurs [[Mennicke 98](#), [Amano 00](#), [Huntz 08](#), [Pint 02](#), [Deakin 95](#)]

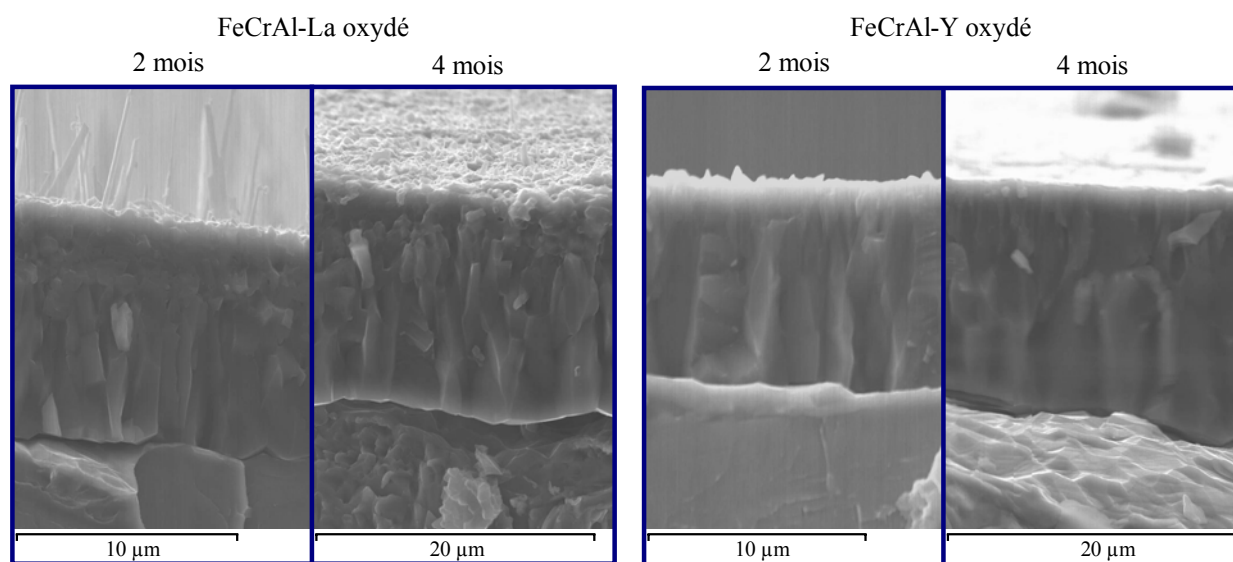
Du point de vue morphologique, les alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Y montrent toujours des surfaces planes, les couches sont uniquement constituées d'alumine. Nos analyses montrent que les éléments réactifs La et Y se concentrent dans la couche d'oxyde d'une façon très localisée et à des niveaux parfois élevés (*figure VII-16*).



**Figure VII-16 :** Coupe transversale observée après oxydation isotherme sur l'échantillon FeCrAl-La et FeCrAl-Y à 1100°C sous air pendant 4 mois (2800 heures). Les taches blanches sont riches en lanthane ou en yttrium.

Cela montre que le lanthane et l'yttrium diffusent lentement en direction de l'interface oxyde/gaz et ségrégent aux joints de grains de la couche d'alumine. Sur les fractographies, on observe que la couche d'alumine développée sur ces alliages se compose de deux parties : une couche de

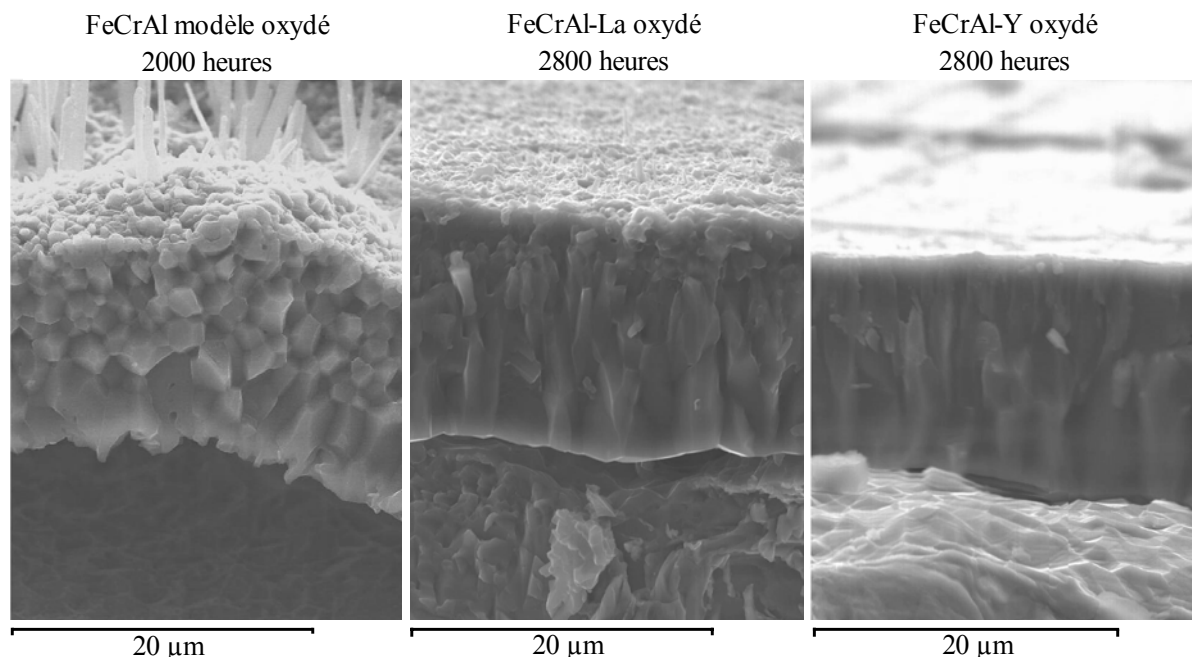
grains équiaxes à l'interface externe et une couche formée de grains colonnaires du côté de l'interface métal/oxyde.



**Figure VII-17 :** Fractographies observées après oxydation isotherme des alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Y à 1100°C sous air pendant (a) 2 mois ; (b) 4 mois.

Après avoir effectué des oxydations de longue durée sur ces alliages (2 mois et 4 mois), nous avons montré que l'épaisseur de la couche de grains équiaxes développée sur ces alliages reste constante, alors que celle de la couche colonnaire s'épaissit au cours du temps.

**Ceci traduit un mécanisme de croissance de la couche d'oxyde dominé par la diffusion interne de l'oxygène.**



**Figure VII-18 :** Fractographies observées après oxydation isotherme des alliages : FeCrAl modèle pendant 2000 heures; FeCrAl-Y et FeCrAl-La pendant 2800 heures (ou 4 mois), à 1100°C, sous air.

La *figure VII-18* montre que sur l'alliage FeCrAl modèle, la couche comporte une partie externe de grains équiaxes sur plus de la moitié de l'épaisseur, la partie interne étant constituée de grains collonaires. La comparaison avec les fractographies des couches obtenues sur les alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Y montre que la partie colonnaire occupe une plus grande proportion de l'épaisseur en présence des éléments réactifs.

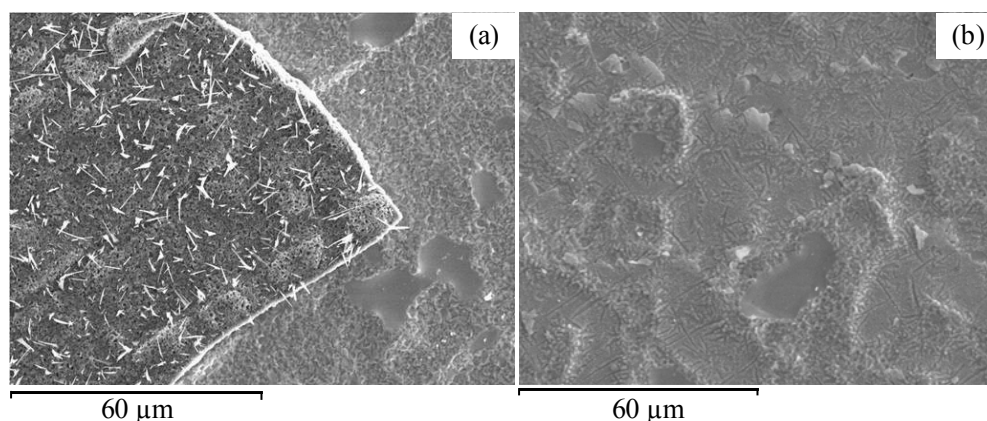
Ces résultats sont en accord avec ceux énoncés par Mennicke et al [[Mennicke 98](#)]. Ces auteurs proposent que la croissance des grains colonnaires est due à la formation d'oxyde à l'interface métal/oxyde, tandis que la croissance des grains équiaxes se produit par la formation d'oxyde dans la couche entière, ce qui exige une conjonction de la diffusion interne de l'oxygène et de la diffusion externe de l'aluminium. La suppression de la diffusion externe de l'aluminium empêche la formation des lacunes à l'interface en métal/oxyde sur l'alliage FeCrAl-Y. Ces auteurs ont aussi observé la ségrégation d'yttrium aux joints de grains de la couche d'alumine. Ils proposent donc que la ségrégation des éléments réactifs réduit la diffusion externe des cations et provoque le changement du mécanisme de croissance.

Une analyse par diffraction des rayons X sous incidence rasante nous apporte des renseignements complémentaires (*figure VI-10*). Elle a été faite sur un échantillon oxydé 4 mois. Nous observons alors que l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  n'est pas le seul oxyde formé. En effet, l'analyse  $\theta$ - $2\theta$ , pour laquelle la profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon est la plus importante, montre la présence des pics de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (JCPDS 33-0040). L'intensité des pics de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  diminue avec la diminution de l'angle d'incidence rasante ce qui indique que **cette phase se trouve dans la couche ou à l'interface interne**. Ces résultats sont en accord avec ceux de Issartel [Issartel 03] qui a montré que sur l'alliage FeCrAl-Y (0,1%), les tests d'oxydation de longue durée induisent la présence de l'yttrium dans la couche d'oxyde sous la forme de phase  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ .

De plus, nous observons une différence entre l'analyse effectuée en profondeur ( $\theta/2\theta$ ) et celle réalisée sous incidence rasante  $2,5^\circ$ . L'intensité du pic d'alumine à  $2\theta = 61,3^\circ$  diminue rapidement, tandis que celle des pics d'alumine à  $2\theta = 52,5$  et  $66,5^\circ$  augmente rapidement. Ceci montre que **suivant la profondeur, l'alumine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  est présente avec deux orientations cristallines différentes**. Ceci correspond bien à la différence d'organisation des cristaux d'alumine sous forme colonnaire ou sous la forme de grains équiaxes qui est observée sur les fractographies.

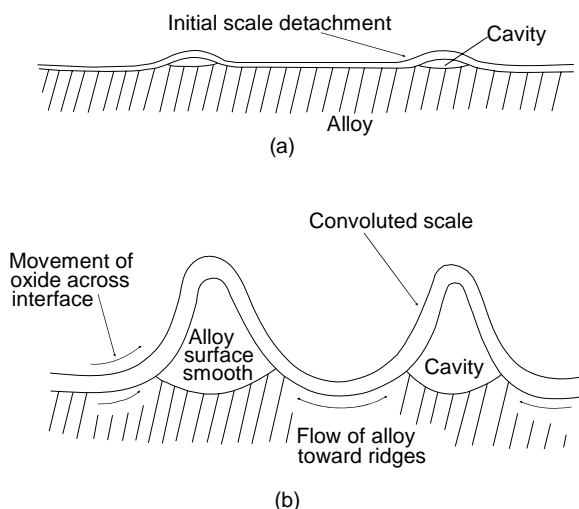
## **G. Mécanisme de formation des ondulations de la couche d'oxyde**

Sur l'alliage FeCrAl modèle oxydé à  $1100^\circ\text{C}$ , nos résultats montrent que la surface de l'oxyde présente peu de circonvolutions mais des décollements importants. Par contre l'observation du substrat métallique découvert montre des **régions rugueuses** et des **surfaces lisses**, *figure VII-19*.



**Figure VII-19 :** Micrographie de la surface obtenue sur le FeCrAl modèle, oxydé 150h à 1100°C sous air ; (a) partie de la couche d'oxyde restante ; (b) le substrat découvert montrant des surfaces lisses.

Selon certains auteurs [Hindam 80, Chevalier 04 (1)], les régions rugueuses sont attribuées aux endroits où la couche d'oxyde reste adhérente sur le substrat au cours de l'oxydation isotherme. Ces régions se présentent sous la forme de petites indentations dont la taille correspond à la taille des grains d'oxyde présents sous la couche [Hou 92]. Pendant le refroidissement, la couche d'oxyde se décolle mais les marques des grains d'oxyde restent imprimées sur la surface du substrat. Ces auteurs indiquent aussi que les régions lisses sont les régions où la couche d'oxyde a perdu le contact avec le substrat au cours de l'oxydation isotherme. Ces régions lisses se localisent au niveau des cavités formées sous la couche d'oxyde (*figure VII-20*).



**Figure VII-20 :** Représentation schématique du développement progressif de la couche d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) convolutive sur le Fe-27Cr-4Al lors de l'oxydation à haute température. [Stott 87].

Selon Hindam et Smeltzer [Hindam 80], les régions lisses sont dues à l'évaporation de l'aluminium du substrat qui permet à la couche de continuer à se développer même sans contact entre l'interface interne de la couche et la surface métallique.

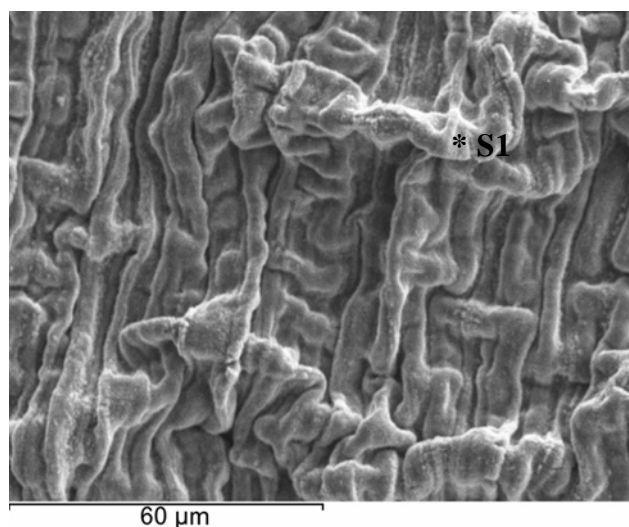
Pour les échantillons recouverts de dépôts sol gel de La, Ce et Y, nos observations microscopiques montrent que les couches d'alumine sont généralement convolutées à des degrés divers.

Cette morphologie se développe en fonction du temps pendant l'oxydation à haute température. Ce phénomène a été abordé par un grand nombre d'auteurs [Stott 87, Stott 95, Miner 81, Tolpygo 98, Golightly 80], toutefois le mécanisme de la convolution n'est pas complètement compris. Golightly énonce que les convolutions se forment quand l'oxyde croît dans la direction latérale par rapport à l'interface métal/oxyde pendant l'oxydation [Golightly 80]. Cette croissance latérale, contrairement à la croissance normale sur la surface externe ou interne, peut être le résultat de la formation des nouveaux oxydes dans la couche existante. Elle peut aussi se produire en raison des changements volumiques quand le métal se transforme en oxyde. Ou bien, une contrainte de croissance de compression se développe dans la couche d'oxyde parallèlement à l'interface et de l'énergie stockée dans la couche d'oxyde provoque la déformation plastique du métal. La convolution est un mode de déformation par lequel l'énergie élastique peut être réduite. Par conséquent, elle peut servir en tant que processus de relaxation, menant à une diminution nette de la contrainte moyenne dans la couche d'oxyde.

L'**épaisseur des couches** d'oxyde développées sur les échantillons recouverts d'un dépôt sol gel est **plus faible** que dans le cas de l'échantillon modèle FeCrAl. Or, les **prises de masses** enregistrées lors de l'oxydation isotherme des échantillons recouverts de dépôts sol gel **sont plus fortes** que celle de l'échantillon modèle FeCrAl.

Ceci montre que **les couches d'oxyde** formées sur des échantillons recouverts d'éléments réactifs **se développent latéralement** et augmentent leur surface en formant des ondulations, tandis que la couche d'alumine formée sur l'échantillon modèle se développe en augmentant son épaisseur. **Les dépôts sol gel ont donc pour effet d'augmenter le développement latéral de la couche.**





**Figure VII-21 :** Micrographie de la surface obtenue sur l'échantillon sgLa.re600, oxydé 150h à 1100°C, sous air.

Les niveaux de convection des échantillons sont variés. Tous les échantillons qui ont été **recuits** sous argon aux **températures les plus élevées** de 800 et 1000°C ont des niveaux de **convection plus faible** que ceux « sans recuit » ou recuit à 600°C. Il est possible qu'une température plus élevée de recuit initial du dépôt conduise à une couche d'oxyde dans laquelle le processus de diffusion mixte laisse place à un **mécanisme de diffusion plus marqué en faveur de la diffusion interne de l'oxygène**. Il n'y a effectivement jamais de whiskers d'alumine sur la surface des échantillons recouverts d'un dépôt sol gel de lanthane. **La contribution de la diffusion cationique externe dans l'alumine doit être plus faible que sur le FeCrAl modèle.**

La **déformation plastique du métal** lors des recuits effectués aux températures plus élevées est aussi un facteur qui peut être pris en compte dans la baisse du niveau de convection.

Par ailleurs, Miner et al [Miner 81] proposent qu'une augmentation de **teneur en chrome dans l'alliage** pourrait diminuer le développement de convolutions sur la couche d'alumine mais nous n'avons pas de données qui montrent cet effet pour l'instant.

## **H. Rôle de la rugosité de l'échantillon sur les ondulations de la couche d'oxyde**

L'observation microscopique, de la surface des échantillons recouverts des dépôts sol gel de lanthane, cérium ou yttrium, montre que des rides de la couche s'alignent parallèlement aux traces de polissage. Cela nous montre que la formation des rides de la couche d'oxyde peut être liée à la rugosité de la surface des échantillons avant oxydation. Ce phénomène a également été rapporté dans les travaux de Tolpygo [Tolpygo 99], Golightly [Golightly 80], Hou et Stringer [Hou 92]. Tolpygo [Tolpygo 99] a observé la morphologie des couches d'oxyde développées sur l'alliage Fe-20Cr-5Al, polis à différents degrés, lors de l'oxydation à 1100°C. Les polissages ont été réalisés aux grades 400 SiC, 9  $\mu\text{m}$ , 15  $\mu\text{m}$ , et 1  $\mu\text{m}$  sur pâte de diamantée. Il remarque que sur les échantillons polis aux grades : 400 SiC, 9 et 15 $\mu\text{m}$ , les rides de la couche d'oxyde s'alignent parallèlement aux traces de polissage, tandis que l'échantillon polis au niveau 1  $\mu\text{m}$  présente des rides orientées au hasard. L'auteur a montré que la **formation des cavités interfaciales est liée directement à la préparation de la surface initiale**. Golightly et al [Golightly 80] ont montré que la rugosité de la surface initiale de l'alliage augmente la surface de contact entre l'oxygène et le métal et favorise aussi la pénétration de l'oxygène dans l'alliage.

Dans notre cas, pour les échantillons polis sur papier abrasif SiC, les aspérités se présentent sous la forme de droites, les rides de la couche s'alignent alors parallèlement aux traces du polissage. En somme, ce phénomène montre que les rides de la couche sur l'alliage Fe-20Cr-5Al se forment initialement sur les imperfections de la surface de l'alliage.

Par contre, il ne semble pas y avoir de corrélation entre une température de recuit sous argon plus élevée et une atténuation possible des aspérités du métal et des rides dans la couche d'alumine formée à 1100°C. En effet, alors qu'il n'a subi aucun recuit sous argon, nous observons peu d'ondulations sur le FeCrAl modèle oxydé. Nous pouvons en conclure que **la présence des rides sur nos échantillons doit dépendre principalement du mécanisme de diffusion dans la couche d'oxyde**.



# **Conclusion**

## CONCLUSION

### Généralités :

Lors de l'oxydation de l'alliage Fe-20Cr-5Al nous n'avons pas observé la formation des alumines de transition :  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\theta$ . Ceci est dû au fait que la température de 1100°C est suffisamment élevée pour ne former que l'alumine  $\alpha$  au cours de l'oxydation et d'éviter ainsi des transformations de phase connues pour provoquer des contraintes de contraction dans la couche d'alumine.

### Influence du lanthane déposé sur l'alliage FeCrAl modèle sur la nature des oxydes formés

Nos résultats cinétiques indiquent que les échantillons revêtus d'un dépôt sol gel de lanthane et recuits sous argon ont des **valeurs des constantes paraboliques plus élevées** que celles obtenues dans le cas du FeCrAl modèle et de l'échantillon revêtu non recuit. Ceci peut être dû à **la formation de  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$**  à partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{LaAlO}_3$  au cours de l'oxydation, qui induirait une **augmentation de la porosité** de la couche d'oxyde et/ou une **augmentation de la diffusion**.

**Les basses températures de recuit sous argon ne sont pas favorables à la formation initiale de  $\text{LaAlO}_3$  parce que la vitesse de la réaction entre  $\text{La}_2\text{O}_3$  et l'alumine est trop faible.**

### Influence du cérium déposé sur le FeCrAl modèle sur la nature des oxydes formés

Le cérium ne forme pas un composé avec l'aluminium ni avec les autres éléments de l'alliage. Seul l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  se forme à la surface et reste localisé **à l'interface externe**.

Les vitesses d'oxydation sont toujours plus élevées en présence d'un dépôt sol gel recuit sous argon. Ceci peut être dû au fait que les recuits sous argon aux plus hautes températures (800 et 1000) conduisent à une plus grande **porosité, à un effet de surdopage ou à une diffusion anionique favorisée**.

**Influence de l'yttrium déposé sur le FeCrAl modèle sur la nature des oxydes formés**

D'un point de vue cinétique, un dépôt sol gel d'yttrium conduit à **un phénomène d'accélération transitoire de la prise de masse qui est attribué aux ondulations de la couche d'oxyde qui s'accompagnent de microfissurations.**

Pour les échantillons recouverts de dépôts sol gel d'yttrium : sgY.ssre, sgY.re600, sgY.re800 et sgY.re1000, les analyses par DRX *in situ* et sous incidence rasante montrent la transformation de la phase  $Y_2O_3$  sous la forme d'oxydes mixtes :  $YAlO_3$  puis  $Y_3Al_5O_{12}$ .

**Influence de la température du recuit sous argon des dépôts sol gel sur l'adhérence des couches d'oxyde.*****Couches peu adhérentes :***

En oxydation cyclique, l'alumine qui se forme subit des décollements à chaque cycle. L'élément réactif présent dans le dépôt initial est aussi perdu à l'occasion de **l'écaillage progressif de la couche d'alumine** car il est situé à sa surface. L'oxydation de l'aluminium sur les surfaces de l'alliage mises à nu provoque la **diminution de la concentration de l'aluminium** à l'interface métal/oxyde et dans l'alliage lui même. Suite aux pertes importantes d'aluminium on note la **présence de la chromine** sur les figures de DRX obtenues sur les échantillons qui ont subi 50 cycles thermiques. Les pertes de masse s'arrêtent quand la teneur en alumine devient trop faible pour reformer une couche d'alumine. Lors des paliers, nous pouvons envisager que les gains de masse liés à l'oxydation du chrome compensent les pertes de masse.

***Couches adhérentes (sgCe.re600 et sgLa.re1000) :***

**Dans le cas de l'échantillon sgCe.re600**, les observations microscopiques montrent que la couche d'oxyde développée sur cet échantillon après 150 heures d'oxydation isotherme est **très convolutive**. Dans ce cas, si la **bonne adhérence** de la couche d'alumine **ne peut pas être attribuée à la présence d'un oxyde mixte** formé avec le cérium, il est possible que la **relaxation des contraintes** thermiques soit favorisée dans la couche très convolutive.

**Dans le cas du lanthane** les analyses DRX *in situ* ont montré que les plus basses températures de recuit ne sont pas favorables à la présence initiale de  $\text{LaAlO}_3$  parce que sa vitesse de formation est alors trop faible. Nos résultats montrent également que l'augmentation de la température de recuit sous argon ( $1000^\circ\text{C}$ ) a pour effet de réduire la quantité initiale de  $\text{La}_2\text{O}_3$  sur le substrat et d'améliorer l'adhérence de la couche. La corrélation que nous pouvons faire entre la bonne adhérence de la couche et la présence majoritaire de  **$\text{LaAlO}_3$**  sur la surface obtenue après recuit sous argon à  $1000^\circ\text{C}$  montre que cette phase **apporte une bonne protection en favorisant le diffusion interne de l'oxygène.**

### **Mécanisme de formation des ondulations de la couche d'oxyde.**

Les dépôts sol gel ont pour effet d'augmenter le **développement latéral** de la couche d'alumine.

Les **recuits** sous argon **aux températures les plus élevées** ont pour effet de **diminuer le niveau de convolution développé dans la couche d'alumine lors de l'oxydation à  $1100^\circ\text{C}$ .**

Il semble bien qu'une température plus élevée de recuit initial du dépôt conduise à une couche d'oxyde dans laquelle le processus de diffusion mixte laisse place à un **mécanisme de diffusion un peu plus marqué en faveur de la diffusion interne de l'oxygène.**

### **Mécanismes d'action des éléments réactifs (La, Y en tant qu'éléments d'alliage) sur la diffusion dans les couches d'oxyde.**

La présence du lanthane ou de l'yttrium **en tant qu'élément d'alliage**, a pour effet de diminuer la vitesse d'oxydation isotherme. De plus, le lanthane ou l'yttrium se concentrent à des niveaux élevés et localisés dans la couche d'alumine après des tests de longue durée. Ceci indique également que le mécanisme implique une diffusion lente de ces éléments réactifs vers l'interface externe et leur **ségrégation aux joints de grains de l'alumine** formée sur l'alliage FeCrAl.

Les alliages FeCrAl-La et FeCrAl-Y présentent des couches d'alumine **très adhérentes**. Il n'y a aucune perte de masse après 50 cycles thermiques.

Les analyses montrent que la couche d'alumine croît suivant un **mécanisme** dominé **par la diffusion interne de l'oxygène**.

# **Perspectives**

## PERSPECTIVES

Ce travail constitue une étape dans l'étude développée sur le thème de l'effet protecteur des éléments réactifs déposés par voie sol gel sur l'oxydation des alliages aluminos-formeurs de type FeCrAl. Les résultats obtenus à l'issue de cette étude laissent présager des mécanismes d'oxydation très complexes. La compréhension de ces mécanismes passe par l'utilisation d'outils de caractérisation adaptés et la mise au point d'analyses complémentaires. Nous envisageons donc pour la suite de cette étude le plan expérimental suivant :

- Vérifier la concentration en chrome et en aluminium dans le métal proche de l'interface interne après les recuit sous argon. Ceci dans le but de comparer avec les données de la littérature qui propose que la concentration en chrome dans le métal peut être liée à une diminution des convolutions [Miner 81].
- Etudier un alliage FeCrAl contenant le cérium dans la masse. Il faut être conscient que l'élaboration de ce type d'alliage est extrêmement complexe.
- Voir si il y a une influence de la température de recuit sur la porosité du dépôt et de la couche d'oxyde qui se forme par la suite.
- Tenter d'identifier le type d'alumine formé lors du recuit sous argon des dépôts sol gel. Détecter l'éventuelle présence d'alumines de transition en fonction de la température utilisée et de relier ces résultats au caractère protecteur de la couche.
- Optimiser le traitement de recuit des dépôts sol gel (durée de recuit, vitesse de montée et de descente en température lors du recuit).
- Vérifier le mode de diffusion des ions dans la couche d'oxyde par des marquages isotopiques à l'oxygène  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  (dans le cas du lanthane et du cérium).
- Modifier le mode d'introduction du lanthane : tester l'implantation ionique à la surface de l'alliage modèle.
- Afin de suivre les décollements des dépôts sol gel en cours de cyclage thermique, il faudrait faire des analyses DRX au cours du cyclage et pas seulement à la fin du test (50 cycles).
- Essayer de réaliser des co-dépôts alumine et oxyde d'élément réactif.

**Références**

**Bibliographiques**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

### [A]

- [Adak 97] A. K. Adak, P. Pramanik, Materials Letters 30, (1997), 269 – 273.  
[Amano 02] T. Amano, H. Isobe, N. Sakai, T. Shishido, Journal of Alloys and Compounds 344 (2002) 394 – 400.  
[Andoh 96] Atsushi Andoh, Shigeji Taniguchi, and Toshio Shibata Oxidation of Metals, 46, 5/6, (1996) 481-502.  
[Armanet] F. Armanet, J. H. Davidson, Les aciers inoxydables, Editeurs scientifiques P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, Les éditions de Physique 1990, 446.

### [B]

- [Barrera 99] Carmen Barrera-Solano, Luis Esquivias, Gary L. Messing, J. Am. Ceram. Soc. 82 [5] (1999) 1318-1324.  
[Barrera 07] A. Barrera, S. Fuentes, M. Viniegra, M. Avalos-Borja, N. Bogdanchikova, J. Campa-Molina, Materials Research Bulletin 42, (2007) 640 – 648.  
[Beske 90] Horst Beske, Willem J. Quadackers, Horst Holzbrecher, Hans Schuster, and Hubertus Nickel, Mikrochim. Acta [Wien], (1990) 109-119.  
[Biegun 92] T. Biegun, M. Danielewski, and Z. Skrzypek, Oxidation of metals, 38, (1992) 207-215.  
[Birks 83] N. Birks, G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Edward Arnold, (1983).  
[Buscail 95] H. Buscail, J. P. Larpin, Oxidation of Metals, 43, 3/4, (1995) 237 – 261.

### [C]

- [Chevalier 04 (1)] S. Chevalier, C. Nivot, J.P. Larpin, Oxidation of metals, 61, (2004) 195-217.  
[Chevalier 04 (2)] S. Chevalier, G. Strehl, H. Buscail, G. Borchardt, J. P. Larpin, Materials and Corrosion, 55, 5 (2004) 352-357.  
[Chevalier 06] S. Chevalier, C. Issartel, R. Cuffe, H. Buscail, G. Strehl, G. Borchardt, Materials and Corrosion, 57, 6, (2006) 476-483.  
[Chevalier 07] S. Chevalier, Traitement de Surface et Nouveaux Matériaux, Editions Universitaires de Dijon, Collection Sciences, DIJON (2007).

- [Clarke 03] D. Clarke, *Acta Materialia*, 51, (2003) 1393.  
[Courty 97] Claudie Courty, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1997.  
[Cueff 01] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, *Materials Science Forum*, 369 - 372, (2001) 311- 318.  
[Cueff 02] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Oxidation of Metals*, 58, (2002) 439-455.  
[Cueff 03] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, C. Issartel, F. Riffard, *Corrosion Science*, 45, (2003) 1815-1831.  
[Cueff 04] R. Cueff, H. Buscail, E. Caudron, F. Riffard, C. Issartel, S. Perrier, S. El Messki, *J. Phys. IV*, 118, (2004) 307-313.  
[Czerwinski 96] F. Czerwinski, J. A. Szpunar, *Thin Solid Films*, 289, (1996) 213-219.  
[Czyrska 95] A. Czyrska-Filemonowicz, D. Clemens, W. J. Quadackers, *Journal of Materials Processing Technology*, 53, (1995), 93-100.

## [D]

- [Dayananda 90] M. A. Dayananda, *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, 26, (1990) 372-375  
[Deakin 95] J. Deakin, V. Prunier, G. C. Wood, F. H. Stott, *Journal de Physique IV, Colloque C7*, 5, (1995) 357.  
[DeHoff 74] R.T. Dehoff, K. J. Anusavice, C. C. Wan, *Metalurgical Transaction A*, 5, (1974) 1113.

## [E]

- [Evans 83] A. G. Evans, G. B. Crumley, R. E. Demaray, *Oxidation of Metals*, 20, 5/6, (1983) 193-216  
[Evans 95] H.E. Evans, J.R. Nicholls, S.R.J. Saunders, *Solid State Phenomena* 41, (1995) 137-156.

## [F]

- [Forest 95] C. Forest, J.H. Davidson, *Oxidation of Metals* 43, 5/6, (1995) 479-490.

## [G]

- [Garriga 99] D.P. Garriga-Majo, B.A. Shollock, D.S. McPhail, R.J. Chater, J.F. Walker, *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 325-336.  
[Golightly 80] F.A. Golightly, G.C. Wood, F.H. Stott, *Oxidation of Metals*, 14, (1980) 217-234.  
[Grabke 06] H. J. Grabke, *Materiali in Tehnologie*, 40, (2006) 39-47.  
[Grabke 95] H. J. Grabke, G. Kubatov, H. J. Schmutzler, *Oxidation of Metals*, 43, (1995) 97-114.  
[Grabke 99] H. J. Grabke, *Intermetallics* 7, (1999) 1153-1158.  
[Graham 95] M.J. Graham, R.J. Hussey, *Oxidation of Metals*, 44, 1/2, (1995) 339-374.

**[H]**

- [Haack 92] L. P. Haack, C. R. Peters, J. E. de Vries, K. Otto, Appl. Catal. A 87 (1992) 103 – 114.
- [Haanappel 91] V. A. C. Haanappel, T. Fransen, B. Geerdink, P. J. Gellings, M.F. Stroosnijder, Oxidation of Metals, 35, 5/6, (1991) 405-414.
- [Hiramatsu 99] N. Hiramatsu, F. H. Stott, Oxidation of Metals, 51, (1999) 479-494.
- [Hou 92 (1)] P.Y. Hou and J. Stringer, Oxidation of Metals, 38, 5/6 (1992) 323-345.
- [Hou 92 (2)] P.Y. Hou, Z.R. Shui, G.Y. Chuang, J. Stringer, J. Electrochem. Soc., 139, (1992) 1119-1126.
- [Hou 93] P.Y. Hou, J. Stringer, Journal de Physique IV, colloque C9, V.3, (1993) 231-240.
- [Hou 03] P.Y. Hou, Journal of Corrosion Science and Engineering, 6, (2003) Paper 75.  
Lien : <http://www.jcse.org/volume6/paper75/v6p75.php?commentmode=2>  
This paper has been printed from the Journal of Corrosion Science and Engineering, the online journal for corrosion and its control, ISSN 1466-8858. Freely available on <http://www.jcse.org/>.
- [Houngniou 06] C. Hounignou S. Chevalier, J. P. Larpin, Oxidation of Metals, 65, 5/6, (2006) 409-439.
- [Huntz 08] A. M. Huntz, P.Y. Hou, R. Molins, Materials Science and Engineering, A 485, (2008) 99-107.

**[I]**

- [Ikeda 83] Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara, Trans. Jpn. Inst. Met., 24 (1983), 207.
- [Internet 1] [http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic\\_defect](http://en.wikipedia.org/wiki/Crystallographic_defect)
- [Ishii 00] K. Ishii, S. Taniguchi, Oxidation of metals, 54, (2000) 491-508.
- [Issartel 03 (1)] C. Issartel, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2003.
- [Issartel 03 (2)] C. Issartel, H. Buscail, E. Caudron, R. Cueff, F. Riffard, S. Perrier, S. Chevalier, Ann. Chim. Sci. Mat., 28 (2003) 215 – 222.

**[J]**

- [Jedlinski 92] J. Jedlinski, G. Borchardt, S. Mrowec, Solid State Ionics, 50, (1992) 67-74.
- [Jedlinski 93] J. Jedlinski, Oxid. Met. 39 (1993) 55.
- [Jia 07] Liwei Jia, Meiqing Shen, Jun Wang, Surface & Coating Technology, 201, (2007) 7159-7165.
- [Jung 96] Hwan Gyo Jung, Kyoo Young Kim, Oxidation of Metals, 46, 1/2, (1996) 403-430.

**[K]**

- [Kadiri 05] H. El. Kadiri, R. Molins, Y. Bienvenu, M. F. Horstemeyer, Oxidation of Metals, 64, (2005) 63-97.
- [Key 05] Thomas S. Key and Buckley Crist Jr, J. Am. Ceram. Soc. 88 [1] (2005) 191-195.
- [Kochubey 06] V. Kochubey, D. Naumenko, E. Wessel, J. Le Coze, L. Singheiser, H. Al-Badairy, G.J. Tatlock, W.J. Quadackers, Materials Letters, 60, (2006) 1654 -1658.
- [Kofstad 88] P. Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London, 1988.

**[L]**

- [Liu 00] Zhenyu Liu, Wei Gao, Oxidation of metal, 54, 3/4, (2000) 189 – 209.  
[Loudjani 96] M. K. Loudjani, C. Haut, Journal of European Ceramic Society 16 (1996) 1099 – 1106.  
[Lu 95] X. Lu, R. Zhu, Y. He, Oxidation of Metals, 43, 3/4, (1995), 217.

**[M]**

- [Manen 04] P. A. Van Manen, E. W. A. Young, D. Schalkoord, C. J. van Der Wekken, J. H. W. de Wit, Surface and Interface Analysis, 12, (2004) 391-396.  
[Maskaoui 84] M. Maskaoui, M. Lambertin, Materials Chemistry and Physics, 11, (1984) 177-186.  
[Meier 95] G. H. Meier, F. S. Pettit, J. L. Smialek, VC H Weinheim, Allemagne, 46, 4, (1995) 232-240.  
[Mennicke 98] C. Mennicke, E. Schumann, M. Rühle, R. J. Hussey, G. I. Sproule, M. J. Graham, Oxidation of Metals, 49, (1998) 455-466.  
[Messaoudi 97] K. Messaoudi, Thèse de doctorat, Paris Orsay, (1997).  
[Messaoudi 98] K. Messaoudi, A.M. Huntz, B. Lesage, Materials Science and Engineering, A247, 1-2 (1998) 248-262.  
[Merceron 00] G. Merceron, R. Molins, J-L Strudel, Materials at High Temperature, 17, (2000) 149-157.  
[Mevrel 87] R. Mevrel, R. Pichoir, Materials Science and Engineering 88, (1984) 1-9.  
[Miner 81] R. G. Miner, V. Nagarajan, Oxidation of Metals, 16, (1981) 313-325.  
[Monceau 98] D. Monceau, B. Pieraggi, Oxidation of Metals, 50, (1993) 477-493.  
[Monceau 04] D. Monceau, D. Poquillon, Oxidation of Metals, 61, 1/2, (2004) 143-163.  
[Moon 89] D. P. Moon and M. J. Bennett, Materials Science Forum, 43, (1989) 269-289.

**[N]**

- [Nair 00] Jalajakumari Nair, Padmakumar Nair, and Fujio Mizukami, J. Am. Ceram. Soc. 83, 8 (2000) 1942-1946.  
[Nesbitt 88] J. A. Nesbitt and R. W. Heckelt, Oxidation of Metals, Vol. 29, 1988, 75-102.  
[Nicholls 97] J.R. Nicholls, H.E. Evans, S.R. Saunders, Materials at High Temperatures 14 (1) (1997) 5-13.

**[P]**

- [Patil 02] S. Patil, S.C. Kuiry, S. Seal, R. Vanfleet, Journal of Nanoparticle Research 4 (2002) 433–438  
[Paul 01] A. Paul, S. Elmrabet, J.A. Odriozola, Journal of Alloys and Compounds 323–324 (2001) 70–73.  
[Pint(01)] B. A. Pint, Progress in Understanding the Reactive Element Effect since the Whittle and Stringer Literature Review. Metals and Ceramics Division Oak Ridge Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-6156.  
<http://www.ms.ornl.gov/researchgroups/corrosion/publications/pintpub/pub7.pdf>

- [Pint 93] B. A. Pint, J. R. Martin, L. W. Hobbs, Oxidation of metal, 39, (1993) 167-195.  
[Pint 94] B. A. Pint, L. W. Hobbs, Journal of the Electrochemical Society, 141, (1994) 2443-2452.  
[Pint 96] B.A. Pint, Oxidation of metal, 45, (1996) 1-37.  
[Pint 96 (2)] B.A. Pint, P.F. Tortorelli, I.G. Wright, European Federation of Corrosion: workshop on oxidation of intermetallics, Frankfurt (Germany), 18-19 Jan 1996.  
[Pint 02] B. A. Pint, P. F. Tortorelli, I. G. Wright, Oxidation of metal, 58, (2002) 73 - 101.  
[Pint 03] B. A. Pint, Journal of the American Ceramic Society, 86, (2003) 686-695.  
[Poquillon 03] D. Poquillon, D. Monceau, Oxidation of Metals, 59, 3/4, (2003) 409-431.  
[Prasanna 96] K. M. N. Prasanna, A. S. Khanna, Ramesh Chandra, W. J. Quadakers, Oxidation of Metals, 46, 5/6, (1996) 465 – 480.  
[Prescott 92] R. Prescott, M. J. Graham, Oxidation of metal, 38, (1992) 73-87.  
[Prescott 94] R. Prescott, D. F. Mitchell, M. J. Graham, Corrosion/92, Nashville TN, ETATS-UNIS (04/1992) 50, (1994) 62-71.

## [Q]

- [Quadakkers 91] W. J. Quadakkers, J. Jedlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt, and H. Nickel, Applied Surface Science, 47, (1991) 261 – 272.  
[Quadakkers91(2)] W. J. Quadakkers, A. Elschner, W. Speier, H. Nickel, Applied Surface Science, 52, (1991) 271 – 287.  
[Quadakkers 93] W. J. Quadakkers, Journal de Physique IV, Colloque C9, 3, (1993) 1177 – 186.

## [R]

- [Ramanathan 08] L. V. Ramanathan, M. F. Pillis, S. M. C. Fernandes, J Mater Sci (2008) 530-535.  
[Rhines 70] F.N. Rhines, J.S. Wolf, Metall. Trans. 1, (1970) 1701-1710.  
[Ropp 80] R. C. Ropp, B. Carroll, Journal of the American Ceramic Society, 63, 7-8, (1980) 416 – 419.  
[Roure 94] Sophie Roure, Frank Czerwinski, Anthony Petric, Oxidation of Metals, 42, (1994) 75-102.  
[Rybicki 89] G. C. Rybicki, J. L. Smialek, Oxidation of Metals, 31, (1989) 275-304.

## [S]

- [Saito 93] Y. Saito, B. Onay, and T. Maruyama, Journal de Physique IV, Colloque C9, 3, (1993) 217-230.  
[Smeggil 86] J.G. Smeggil, A.W. Funkenbusch, N. S. Bornstein, Metallurgical Transactions, 17A, (1986) 923.  
[Smeggil 88] J. G. Smeggil, G. G. Peterson, Oxidation of Metals, 29, (1988) 103-119.  
[Sigler 88] D. R. Sigler, Oxidation of metals, 29, (1988) 23-43.  
[Sigler 89] D. R. Sigler, Oxidation of metals, 32, (1989) 337-355.  
[Sigler 93] D. R. Sigler, Oxidation of metals, 40, (1993) 555-583.  
[Smialek 95] J. L. Smialek, B. K. Tubbs, Metallurgical and Materials Transactions A, 26, (1995) 427-435.  
[Smialek 96] J. L. Smialek, Prepared for Microscopy of Oxidation III sponsored by the Institute of Metals Cambridge, United Kingdom, September 16–18, 1996.  
[Smialek 01] J. L. Smialek, Oxidation of Metals, 55, (2001) 75.

- [Son 89] Yoon-Ho Son, J. E. Morral, *Metalurgical Transaction A*, 20A, (1989) 2299.  
[Stringer 89] J. Stringer, *Materials Science and Engineering*, A120, (1989) 129-137.  
[Stott 87] F. H. Stott, G. C. Wood, *Materials Science and Engineering*, 87, (1987) 267-274.  
[Stott 95] F. H. Stott, G. C. Wood, J. Stringer, *Oxidation of Metals*, 44, (1995) 113-145.  
[Strawbridge 94] A. Strawbridge, P. Y. Hou, *Materials at high temperatures*, 12, (1994) 177-181.  
[Stroosnijder 94] M.F. Stroosnijder, R. Mevrel, M.J. Bennett, *Materials at high temperatures*, 12, 1, (1994) 53-66.

## [T]

- [Tolpygo 98 (1)] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Acta. Mater.*, 46, (1998) 5153-5166.  
[Tolpygo 98 (2)] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Acta. Mater.*, 46, (1998) 5167-5174.  
[Tolpygo 99] V.K. Tolpygo, *Oxidation of metals*, 51, (1999) 449-477.  
[Tolpygo 00] V.K. Tolpygo, D.R. Clarke, *Materials at High Temperatures.*, 17, (2000) 59-70.  
[Tyagi 00] A. K. Tyagi, K. Szot, A. Czyska-Filemonowicz, D. Naumenko, W. J. Quadackers, *Materials at High Temperature*, 17, (2000) 159-163.

## [W]

- [Wagner 52] C. Wagner, *Journal of the Electrochemical Society*, 99, 10, (1952) 369-380.  
[Wolff 98] I. M. Wolff, L. E. Iorio, T. Rumpf, P. V. T. Scheers, J. H. Potgieter, *Materials Science and Engineering*, A241, (1998) 264-276.  
[Wu 01] Yi-Quan Wu, Yu-Feng Zang, Xiao-Xian Huang, Bao-Shun Li, Jing-Kun Guo, *Journal of Materials Science* 36, (2001) 4195 – 4199.

## [X]

- [Xu 00] Chunhua Xu · Wei Gao, *Materials Research Innovations*, 3, (2000) 231-235.

## [Y]

- [Yang 06] Songlan Yang and Fuhui Wang, *Oxidation of Metals*, 65, (2006) 195-205.

## [Z]

- [Zhang 00] Qiwu Zhang and Fumio Saito, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2 (2000) 439-41.

---

**RESUME :** Ce travail s'inscrit dans un cadre de recherches qui a pour objectif essentiel l'étude de l'effet des éléments réactifs sur l'oxydation à haute température (1373 K) d'alliages aluminos-formeurs de type FeCrAl. Un alliage modèle, ne contenant pas d'éléments mineurs d'addition, a été utilisé pour cette étude. L'originalité de cette étude réside dans l'utilisation de la technique de revêtement sol-gel contenant le lanthane, le cérium ou l'yttrium. Les échantillons revêtus de sol-gel ont été recuits sous argon aux températures de 600, 800 et 1000°C. Les tests de cyclage thermiques montrent que les dépôts sol-gel de lanthane recuits à 1000°C et de cérium recuits à 600°C apportent une protection efficace à l'alliage. Le dépôt sol-gel d'yttrium n'a pas d'effet bénéfique sur le comportement à haute température même après recuit sous argon. L'analyse par la thermogravimétrie (ATG) montre que les recuits sous argon provoquent les prises de masse les plus importantes. Ceci est dû à l'augmentation de la diffusion anionique au stade initial de l'oxydation. L'utilisation de la DRX in situ nous permet de suivre l'évolution des réactions d'oxydation en identifiant les phases formées sur la surface des alliages. Après recuit ou exposition à 1100°C, le lanthane peut former des oxydes mixtes avec l'aluminium:  $\text{LaAlO}_3$  et  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , le cérium ne forme aucun oxyde mixte avec les éléments d'alliages. L'yttrium est l'élément qui a l'affinité avec l'alumine la plus élevée. Pendant les recuits ou expositions à 1100°C, il peut former des oxydes mixtes avec l'aluminium:  $\text{YAlO}_3$  et  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Les micro-observations montrent que la couche d'alumine développée sur l'alliage recouvert des dépôts sol-gel est généralement convolutive. Cette morphologie est le résultat de la formation des nouveaux oxydes dans la couche existante dû à un processus de diffusion mixte. Cette étude montre que les éléments réactifs lanthane, cérium et yttrium se localisent toujours à l'interface externe de la couche d'oxyde.

---

**ABSTRACT :** This work deals with the effect of reactive elements on the high temperature (1373K) oxidation of a model FeCrAl alloy. The originality of the approach lied in using sol gel coatings containing Lanthanum, Cerium, or Yttrium. After coating the specimens were annealed under Argon at 600, 800 or 1000°C. The cyclic-oxidation tests show that the lanthanum coating annealed at 1000°C and cerium coating annealed at 600 °C improve the scale adherence. The yttrium sol-gel coating does not have a beneficial effect at high temperature even after annealing. The thermogravimetric analysis (TGA) indicates that the argon annealing always leads to mass gain increases. This is due to an increase in the anion diffusion at the initial oxidation stage. The use of in situ X-ray Diffraction allowed us to follow the growth of the oxides by identifying the phases formed on the alloy surface. After annealing or exposure at 1100°C, lanthanum can form mixed oxides with aluminum:  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ , the cerium does not form any mixed oxide with the alloying elements. Yttrium is the element which has the highest affinity with alumina. During annealing or exposures at 1100°C, it can form mixed oxides with aluminum:  $\text{YAlO}_3$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . The micro-observations show that the alumina scale developed on the lanthanum, cerium and yttrium sol-gel coated alloys are generally highly convoluted. This morphology can be the result of the formation of new oxides in the existing scale due to an anion and action mixed diffusion process. This study shows that the reactive elements: lanthanum, cerium and yttrium are always located in the external interface of the oxide scale.

---

**DISCIPLINE :** Chimie-Physique

---

**MOTS CLE:** FeCrAl, alumina-forming, high temperature oxidation, reactive element, Lanthanum, Cerium, Yttrium, sol gel, in-situ X-ray diffraction.

---

**INTITULE et ADRESSE DU LABORATOIRE :** Laboratoire Vellave sur L'Elaboration et L'Etude des Matériaux (LVEEM – EA 3864) – 8 rue J.B. Fabre – BP 219 – 43006 Le Puy en Velay Cedex, France.